

# Studium možnosti hodnocení interkalace / exfoliace systému polymer / jíl

Jakub Hnilička

---

Diplomová práce



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně  
Fakulta technologická

---

*Vložit oficiální zadání diplomové práce*

Dovolte, abych poděkoval především vedoucí mé diplomové práce, Ing. Dagmar Měřínské Ph.D., za odborné vedení, cenné rady a připomínky, které mi poskytovala při zadání a vypracování diplomové práce.

Dále bych chtěl poděkovat Ústavu makromolekulární chemie AV ČR, oddělení mikroskopické analýzy, RNDr. Miroslavu Šloufovi Ph.D. (vyhotovení snímků LM a TEM) Panu prof. Františku Rybníkářovi a paní Jiřině Dohnalové (měření RTG difrakční analýzy)

Souhlasím s tím, že s výsledky mé práce může být naloženo podle uvážení vedoucího diplomové práce a ředitele ústavu. V případě publikace budu uveden jako spoluautor.

Prohlašuji, že jsem na celé diplomové práci pracoval samostatně a použitou literaturu jsem citoval.

Ve Zlíně, 19.5.2006

.....

podpis

## RESUMÉ

### Anotace česky

Předložená diplomová práce se zabývá hodnocením přípravy polymerních nanokompozitů na bázi polypropylen/jíl za použití průmyslově dodávaného nanoplňiva Dellite určeného právě pro olefinickou matici. Další součástí je studium možnosti hodnocení stavu interkalace/exfoliace u připravených vzorků s cílem nalézt pokud možno obecnější popis nanokompozitních systémů jako takových. Pro tento účel byly připraveny vzorky s různou koncentrací, které byly míchány na stejném zařízení, ale proměnnou v míchacím (kompoundačním) procesu byly otáčky a čas míchání. U připravených vzorků byla hodnocena morfologie pomocí RTG měření a mikroskopických měření. Dále byly sledovány mechanické vlastnosti.

Výsledkem práce je zjištění, že uvedené použité typy nanoplňiva by bylo možno použít pro přípravu PP nanokompozitů s lepšími mechanickými vlastnostmi než má neplněný PP. Typ 72 T vykazuje lepší výsledky než typ 67G. Pro druhou část práce je bohužel nutno říci, že u připravených vzorků ani v jednom měření či závislosti není možno vysledovat matematicky popsatelnou tendenci, již by bylo možno přiřadit k určitému stavu nanokompozitního systému.

### Anotace ve světovém jazyce

The submitted diploma work deals with the evaluation of polymer/clay nanocomposite preparation, where the commercially produced type of nanofiller Dellite (done for the polyolephinic matrix) was used. The next part is the study of a possibility of an intercalation/exfoliation state evaluation of prepared samples. The aim was to find the more general description of nanocomposite systems. In order to achieve it, sets of samples with different nanofiller concentration were prepared on the same compounding equipment, but with various time and rotation speed. Morphology of prepared samples was evaluated by XRD and microscopy measurement. The next observed characteristics were mechanical properties.

In this work it was founded that the mentioned type of nanofillers it could be possible to use for polypropylene/clay nanocomposites with better properties in comparison with the neat polypropylene. Nanofiller 72 T exhibits better results almost in all observed

measurements. Unfortunately, in case of finding of mathematical expression of the dependency of all three studied parameters it is necessary to admit that there it is not possible to find any regular tendency to description, able to rank to the certain state of intercalated/exfoliated nanocomposite system.

**OBSAH**

OBSAH.....	6
ÚVOD.....	8
1 POLYOLEFINY .....	10
<b>1.1 PP .....</b>	<b>10</b>
1.1.1 Výroba PP .....	11
1.1.2 Vlastnosti PP .....	13
1.1.3 Použití PP .....	14
1.1.4 Zpracování PP .....	15
<b>1.2 Polyethylen .....</b>	<b>16</b>
2 JÍLOVÉ MINERÁLY .....	18
<b>2.1 Fylosilikáty .....</b>	<b>18</b>
2.1.1 Struktura fylosilikátů.....	19
<b>2.2 Minerály skupiny smektitů .....</b>	<b>23</b>
2.2.1 Struktura a krystalochemie smektitů .....	24
2.2.2 Mezivrstvi smektitů.....	25
2.2.3 Modifikace smektitů.....	26
2.2.4 Využití minerálů skupiny smektitu .....	26
2.2.5 Montmorillonit (MMT).....	27
3 NANOKOMPOZITY .....	30
<b>3.1 Struktura nanokompozitu polymer-jíl.....</b>	<b>30</b>
<b>3.2 Modifikace smektit – organofilizace .....</b>	<b>32</b>
<b>3.3 Příprava nanokompozitu polyolefin-jíl.....</b>	<b>36</b>
3.3.1 Proces kompondace.....	38
<b>3.4 Hodnocení nanokompozitu? .....</b>	<b>40</b>
4 METODY PRO HODNOCENÍ VZORKŮ.....	42
<b>4.1 Mikroskopie .....</b>	<b>42</b>
4.1.1 Světelná mikroskopie .....	42
4.1.2 Elektronová mikroskopie .....	43
<b>4.2 RTG.....</b>	<b>45</b>
<b>4.3 DSC .....</b>	<b>48</b>
<b>4.4 Tahová zkouška .....</b>	<b>50</b>

---

5	STANOVENÍ CÍLŮ DIPLOMOVÉ PRÁCE .....	53
6	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST .....	54
6.1	<b>Příprava vzorku .....</b>	<b>54</b>
6.1.1	Použitý materiál .....	54
6.1.2	Příprava směsí .....	56
7	DISKUZE VÝSLEDKŮ .....	59
7.1	<b>Hodnocení připravených vzorků .....</b>	<b>59</b>
7.1.1	Rentgenová difrakční analýza .....	59
7.1.2	Světelná mikroskopie .....	63
7.1.3	Transmisní elektronová mikroskopie .....	64
7.1.4	Tahová zkouška .....	65
7.1.5	Diferenční snímací kalorimetrie (DSC) .....	81
	ZÁVĚR .....	87
	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY .....	89
	SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK .....	92
	SEZNAM OBRÁZKŮ .....	94
	SEZNAM TABULEK .....	97
	PŘÍLOHY .....	98

## ÚVOD

Pojem „nanotechnologie“ začal být široce užíván od začátku devadesátých let. Zahrnuje širokou paletu vysoce propracovaných postupů pro získání speciálních materiálů s nadmolekulární strukturou vyskytujících se prakticky ve všech oblastech materiálového výzkumu. Pro oblast polymerní chemie nanotechnologie představuje zpracování a výrobu polymerních kompozitů obsahujících plnivo s nejméně jedním rozměrem v oblasti nanometrů ( $10^{-9}$  m). Pro masové aplikace se používají 3 typy nanokompozitů:

- polymery plněné uhlíkovými trubičkami
- nanokompozity na bázi nanostrukturních siloxanů
- nanokompozity na bázi vrstvených minerálů (syntetické i přírodní).

Nanokompozity typu polymer – jílu jsou polymery, které obsahují jílové částičky o velikosti jednoho nanometru. Tyto nanokompozity jsou tvořeny spojením dvou rozlišných materiálů organického a minerálního původu. Za látku organickou považujeme konkrétní polymer a látku minerálního původu právě jílu.

Důvodem zájmu o jílové minerály je jejich schopnost přijímat do své krystalické struktury organické látky a zvětšovat tak mezivrstevní vzdálenost. Další neméně významný důvod zájmu o tyto minerály je možnost získat z nich v polymerní matici „lístky“ plniva s nanorozměry a velkým aspektálním poměrem. Toto umožňuje dosáhnout zlepšení vlastností nanokompozitních materiálu s mnohem nižším plněním ve srovnání s běžnými typy plniv. Mezi nejpoužívanější plniva na bázi vrstvenatých fylosilikátů patří montmorillonit.

Montmorillonit je běžnou složkou jílovitých hornin a půd. Pokud chceme docílit lepší snášenlivosti MMT s polymerní maticí a tak docílit lepší exfoliace, musíme montmorillonit chemicky modifikovat, aby se jeho hydrofilní charakter změnil na organofilní, čímž selepší jeho mísitelnost s polymerní maticí. Podle druhu polymeru se používají různá modifikační činidla např. imidazoly, silany, polyimidy, polyestery, aminokyseliny atd.

Dalším důležitým činitelem ovlivňujícím konečný výsledek přípravy nanokompozitu je kompondace, tj. míchání polymeru a upraveného jílu (MMT). Pro dosažení co nejvyššího



stupně exfoliace v průběhu jeho zpracování je potřeba zvolit vhodný technologický postup míchání jednotlivých složek a také k tomu použít vhodná zařízení.

Polymerní nanokompozity na bázi jílových minerálů často vykazují pozoruhodné zlepšení vlastností ve srovnání s čistým polymerem či ve srovnání s běžnými mikro- a makrokompozity. Nabízí neobvyklé kombinace tuhosti a houževnatosti, což lze obtížně docílit pouze kombinací jednotlivých složek systému. Do těchto zlepšení můžeme zahrnout také vyšší moduly pružnosti, vyšší pevnost a ohnivzdornost, snížení plynové propustnosti, hořlavosti.

Postup přípravy polymerních nanokompozitů je například u polárních polymerů již poměrně dobře prostudován a popsán. Problémem ale zůstává vědecký pohled na děje na úrovni mezifázového rozhraní, kde existuje jen velmi málo prací, které se tímto zabývají. Stejně tak ještě nebylo zkoumáno jednotné hledisko, kterým by se daly obecně popsat jednotlivé stavy interkalace či exfoliace z kvantitativního hlediska. Bylo by třeba najít způsob, jak přesně definovat situaci, kdy je systém polymer/jíl v jakém stavu vzhledem k rozdispergování nanoplňiva v polymerní matici.

Polymerní nanokompozity spolu s jílovými minerály mají široké uplatnění v oblasti komoditních polymerů (polyethylen, polypropylen, polyvinylchlorid, polystyren). Všechny tyto kompozitní materiály nalézají široké uplatnění pro aplikace v obalovém průmyslu, stavebnictví, automobilovém průmyslu a zemědělství. V neposlední řadě významnou roli při postupném zavádění na trh hrají ekonomické parametry těchto materiálů dané širokou dostupností vrstevnatých jíků z přírodních zdrojů v uspokojující čistotě.

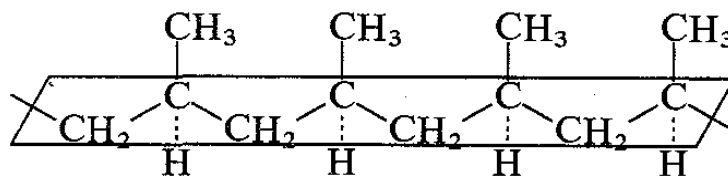
## 1 POLYOLEFINY

Polyolefiny jsou největší skupinou vyráběných syntetických polymerů, a to především díky objemu výroby polyethylenu a polypropylenu. Důvodem jsou jednak levné petrochemické suroviny, zemní plyn a ropa, z nichž jsou monomery získávány krakováním a rektifikací a jednak specifické užité vlastnosti polyolefinů a jejich snadná zpracovatelnost různými technologickými postupy. Nejvýznamnější polyolefiny jsou polyethylen, polypropylén, polybutén, polyizobutén a poly-4-methylpentén. Polyolefiny patří mezi termoplasty. To znamená, že je možné je opakovaně tvarovat. V posledních letech se polyolefiny staly objektem zájmu odborníků, kteří se snaží vyvinout nanokompozitní materiály na jejich bázi. Dokonalá dispergace nanoplňiv je zde však složitější v důsledku nepolarity jejich řetězců. (4,10)

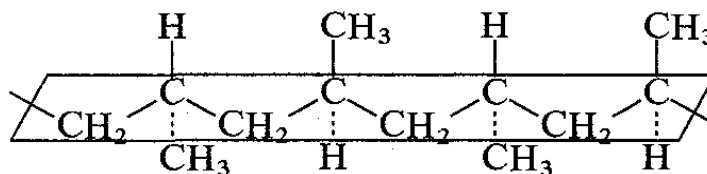
### 1.1 PP

Radikálovou nebo kationovou polymerací propylenu se získávají jen nízkomolekulární produkty sestávající z rozvětvených, ataktických molekul. Teprve roku 1954 zjistil G. Natta, že některé katalyzátory Zieglerova typu jsou schopny polymerovat propylen na vysokomolekulární polymery s pravidelnou strukturou, s vysokým bodem tání a s dobrými mechanickými vlastnostmi. Od té doby se polypropylen stal významným polymerem s mnohostranným použitím. Natta zdůvodnil rozdíly ve vlastnostech různých polypropylenů prostorovým uspořádáním substituentů.

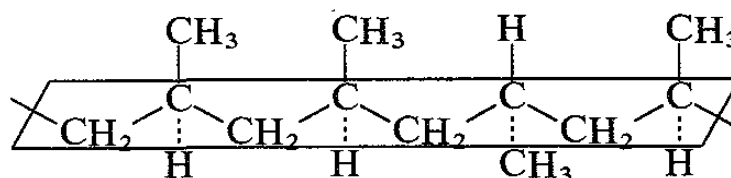
Stereochemickou strukturu polypropylenu můžeme znázornit tzv. planární formou trans (atomy řetězce leží v rovině proložené základním řetězcem). Izotaktický PP má všechny methylskupiny na stejné straně této roviny (obr. 1), kdežto syndiotaktický PP je má střídavě nad rovinou a pod ní (obr. 2). PP, který má statistickou distribuci konfigurací (obr. 3), se označuje jako ataktický. (1)



Obr. 1. Izotaktický PP (1)



Obr. 2. Syndiotaktický PP (1)



Obr. 3. Ataktický PP (1)

Steroregularita PP se zpravidla určuje na základě nerozpustnosti izotaktického PP ve vroucím heptanu. Ataktický PP a stereoblokový PP (s ataktickými a izotaktickými segmenty řetězce) jsou totiž ve vroucím heptanu rozpustné. Podíl PP nerozpustného ve vroucím heptanu se označuje jako *index izotakticity* a udává se v hmotn. %. Syndiotaktický PP se pro své horší vlastnosti a náročnější syntézu v technickém měřítku neprosadil.

Výroba stereo specifického PP probíhá mechanismem koordinační polymerace a je obdobou výroby PE na Zieglerových katalyzátorech. Podíl ataktického polymeru, snižující teplotu tání, zhoršující mechanické vlastnosti i odolnost PP proti rozpouštědlům, na druhé straně však zlepšuje rázovou houževnatost, se odstraňuje extrakcí uhlovodíkem. Pro zvláknování i většinu dalších aplikací je požadován index izotakticity vyšší než 95. (1)

### 1.1.1 Výroba PP

Podobně jako v případě lineárního polyethylenu prošla technologie výroby polypropylenu prudkým vývojem. I v případě PP nebylo možno při suspenzní polymeraci v rozpouštědlech (většinou hexan nebo heptan) dosáhnout potřebné čistoty, což vyžadovalo

použití poměrně vysokých koncentrací katalyzátoru, které bylo nutno z polymeru vypírat alkoholy. To vedlo k technologicky i energeticky poměrně nákladným procesům spojeným s regenerací rozpouštědla.

Příkladem původní technologie je výroba PP v Chemopetrolu Litvínov a.s. (*Mosten*) podle licence firmy Amoco. (1)

Moderní procesy pracují buď v kapalném propylenu nebo ve fluidním loži, podobně jako v případě polyetyleny. Problém je zde obtížnější, protože současně vznikající nízkomolekulární lepivý ataktický polymer vlastnosti polypropyleny zhoršuje. (2)

Výrazné zefektivnění původních technologií výroby PP bylo umožněno vývojem nových, vysoce účinných katalyzátorů. Při vysoké výtěžnosti katalyzátoru odpadá nutnost jeho odstraňování z produktu, při vysoké stereo selektivitě polymerace odpadá nutnost odstraňování ataktického podílu a polymerace může být prováděna v kapalném monomeru. Katalyzátory tzv. čtvrté generace poskytují produkty s řízenou velikostí zrn a odpadá tak i nutnost peletizace produktu. Spheripol proces firmy Montell Polyolefins je založen na recirkulaci kapalného propenu ve smyčkovém reaktoru, což umožňuje snadný odvod reakčního tepla a vysokou produktivitu výroby. Technologie Hypol firmy Mitsui rovněž pracuje v kapalném propenu avšak využívá míchaných reaktorů. Obdobně jako pro výrobu PE je i pro PP využíván Unipol proces polymerace v plynné fázi. Dnešní sortiment PP tvoří jednak homopolymery, jednak kopolymery propenu s nejvýše 6 % ethylenu insertovaných do řetězce a dále tzv. "impact" kopolymery s obsahem ethenu až 20 %, který je přidáván v pozdějších stadiích polymerace za vzniku EPM elastomeru, tvořícího separovanou fázi v matici homopolymeru. (1)

Katalyzátory čtvrté generace jsou připravovány depozicí  $\text{TiCl}_4$  v množství 1-3 % Ti na kulovité částice aktivní formy  $\text{MgCl}_2$ . Kokatalyzátorem je nejčastěji  $\text{AlEt}_3$ . Významný vliv na stereoselektivitu a výtěžnost katalyzátoru mají donory elektronů. (1)

### 1.1.2 Vlastnosti PP

Polypropylen je krystalický polymer o stupni krystalinity 60 až 75 %. Hodnota  $M_w$  obchodních typů bývá 100 000 až 600 000 (má relativně širokou distribuci molekulových hmotností;  $M_w/M_n$  je až 9), izotaktický podíl obchodních typů bývá 94 až 98 %, bod tání 160 až 170 °C. Vzhledem ke své krystalinitě je PP neprůhledný. Bod tání čistého izotaktického PP je 176 °C. Polypropylen má nízkou hustotu (0,90 až 0,92 g cm<sup>-3</sup>). PP má v podstatě nepolární strukturu, takže vykazuje výborné elektroizolační vlastnosti v široké oblasti frekvencí. PP botná v ketonech, uhlovodících a esterech. Při teplotě 90 °C se rozpouští v chlorovaných a aromatických uhlovodících.

Vlastnosti PP závisejí na jeho izotakticitě, molekulové hmotnosti a stupni polydisperzity. PP má ve srovnání s PE podstatně nižší odolnost na povětrnosti. U nestabilizovaného vzorku dochází již po několika týdnech na slunci ke křehnutí a praskání. Fólie tloušťky 0,5 mm, pokud nejsou stabilizovány, mají po měsíci vystavení povětrnosti nulovou pevnost v tahu. PP se také obtížněji stabilizuje než PE. Životnost PP stabilizovaného absorberů UV -záření v kombinaci s antioxidanty na slunci není ani 5 let. Nejlepší ochranou proti atmosférickému stárnutí je přídavek sazí (přídavek 2,5 % zajistí životnost na povětrnosti přes 6 let). PP má značně menší sklon ke korozi pod napětím než ostatní polyolefiny, má vyšší tvrdost a pevnost v ohybu, ale nižší rázovou houževnatost než HDPE.

Krystalická struktura PP se dá významně ovlivnit podmínkami při zpracování. Velmi rychlým ochlazením taveniny PP lze získat vysoce transparentní tenkostěnné výrobky (fólie). Rychlým ochlazením vznikají sférolity o velmi malých průměrech a rozdíl indexu lomu krystalické a amorfní fáze je malý. S přibývajícím průměrem sférolitů klesá rázová houževnatost a stoupá tuhost. Zvýšení houževnatosti, transparence a flexibility lze tedy dosáhnout snížením stupně krystalinity. (1)

Ačkoliv je PP podobný HDPE, liší se od něj zejména:

- nižší hustotou;
- vyšší teplotou měknutí (a tím použitelností pro vyšší teploty). Dobře odolává vroucí vodě a sterilizaci vodní párou. Jeho tepelná použitelnost je krátkodobě do 135°C, dlouhodobě 100°C;
- lepší odolností vůči korozi za napětí (praskání);
- vyšší pevností v tahu a v tlaku;
- vyšší tvrdostí a vyšší odolností proti oděru;
- křehkostí při teplotách pod 0 °C (je proto vhodný pro aplikace za teplot nad 10 °C); modifikované typy od -7 °C;
- větší citlivostí vůči oxidaci, zejména na povětrnosti;
- menší propustností pro plyny a páry.

Tabulka I. Vlastnosti izotaktického, syndiotaktického a ataktického PP (1)

Vlastnost	Izotaktický	Syndiotaktický	Ataktický
Hustota, g/cm <sup>3</sup>	0,92-0,94	0,8-0,91	0,85-0,90
Bod tání, °C	165	135	–
Rozpustnost v uhlovodíku při 20°C	nerozpouští se	Střední	Vysoká
Pevnost	Vysoká	Střední	velmi nízká

### 1.1.3 Použití PP

Polypropylen lze použít na různé výrobky, u nichž jsou žádané tuhost, mechanická pevnost a dobré elektroizolační vlastnosti. V automobilovém průmyslu se např. uplatňují vstřikované dílce z PP na přístrojové desky, ventilátory aj. Ve spotřebním průmyslu se PP uplatňuje jako součásti vysavačů, ventilátorů, sušičů, na vlasy, mixérů, hraček, kufrů aj. Odolnost vůči sterilizačním teplotám umožňuje použít polypropylen na dílce injekčních stříkaček aj. Trubky mají dobrou chemickou odolnost a jsou vhodné např. pro kanalizační

odpady v chemickém průmyslu. Fólie, zejména dvousměrně orientované, mohou v obalové technice konkurovat celofánu. Používají se pro balení potravin (těstovin, bonbónů, mastných produktů) a pro výrobu varných sáčků. Stále významnější, i když náročná je aplikace polypropylenů pro výrobu kondenzátorů. Zavádějí se i zpěňovatelné typy PP pro strukturní lehčené dílce.

Široká je aplikace PP při výrobě textilních vláken. Polypropylenová vlákna mají mechanické pevnosti srovnatelné s vlákny polyamidovými, jsou elastická a schopná absorbovat deformační energii. Odolávají kyselinám i zásadám. Vzhledem ke své nepolární struktuře se špatně barví. Pokusy o zvýšení afinity PP k barvivům kopolymerací prozatím selhaly. PP se zvláknuje z taveniny, zvlákněný polymer se dluží o 400 až 800 %, a pak se stabilizuje (např. zahříváním na 100 °C).

Polypropylenová stříž se používá do potahových látek, koberců, všívaných a vpichovaných podlahovin, dekoračních látek a technických tkanin. Polypropylenové hedvábí slouží pro výrobu pletenin pro spodní i vrchní ošacení, ponožek a punčoch. Polypropylenový obloučkovaný kablík se uplatňuje i při výrobě koberců. Významné je i použití polypropylenových pásků.

Komerční ataktický PP (APP) je surovinou pro výrobu chlorovaného PP, pro výrobu lepidel a využívá se k izolaci elektrických kabelů i jako přísada do živičných povrchů vozovek. APP byl původně vedlejším produktem, v nových technologiích však již neodpadá, a proto je pro uspokojení poptávky některými výrobci záměrně vyráběn.

Kationovou polymerací se připravuje nízkomolekulární polypropylen, tzv. propylenový olej. Produkty mají hodnotu  $M$  380 až 460, viskozitu 340 až 960 mPa s a 1 až 1,5 dvojnásobné vazby na 1 molekulu. Používají se jako maziva. (1)

#### **1.1.4 Zpracování PP**

Polypropylen se zpracovává obvyklými technologiemi zpracování plastů. PP se zpracovává vstřikováním při teplotě 205 až 280 °C a vytlačováním na trubky, desky, fólie a profily při teplotě 200 až 270 °C. Tavný index se podle typu pohybuje mezi 0,4 až 13 g

za 10 min. Desky a bloky lze také lisovat z granulí při teplotě 180 až 250 °C. Desky a trubky se spojují svařováním polypropylenovým drátem (pistolí pro svařování horkým plynem o teplotě 200 až 220 °C). Fólie, podobně jako u PE, lze svařovat sálavým teplem nebo tepelným impulsem. (1)

## 1.2 Polyethylen

Historie polyethylenu začíná asi v r. 1935 ve Velké Británii, v USA a Německu se počal PE vyrábět až za druhé světové války. Do roku 1953 byl znám jedině způsob přípravy polyethylenu za vysokých tlaků. V roce 1953 bylo k jeho výrobě použito katalyzátorů podle prof. Ziglera, které umožňují práci za normálního tlaku. Brzy nato, v roce 1954 ohlásila firma Philips Petroleum Co, přípravu PE za mírně zvýšeného tlaku na tuhých katalyzátorech.

Výchozím monomerem je ethylén (etén)  $C_2H_4$ ; je to bezbarvý nasládlý plyn, mírně narkotických účinků. Za tepla vře při normálním tlaku, při  $-103,7$  °C, kritická teplota  $9,9$  °C, tlak  $5,05$  MPa. Je značně reaktivní, hlavně s látkami, které mají schopnost vázat elektrony jako halogeny, kyseliny apod. Zapálen na vzduchu tvoří třaskavou směs. Samotný v ropě, zemním plynu ani uhlí se nevyskytuje, vzniká jako vedlejší reakční zplodina při tepelném zpracování těchto surovin. Za použití katalyzátoru lze získat v odpadajících plynech až 30 % obj. etylénu. Etylén se izoluje od ostatních plynů retifikací, zpravidla za nízkých teplot a tlaků.

Základní strukturou polyethylenu je uhlovodíkový řetězec, který nese žádné substituenty. Původně byl polyethylen vyráběn jako homopolymer, dnešní komerční polyethyleny jsou však ve velké většině kopolymery ethenu s  $\alpha$ -olefiny (1-butenem, 1-hexenem, 1-oktenem nebo 4-methyl-1-pentenem). PE je vyráběn různými postupy a tvoří širokou paletu produktů s různými zpracovatelskými i užitnými vlastnostmi. Rozmanitost vlastností je výsledkem rozdílů v míře krátkého větvení polymerních řetězců a tím i v obsahu krystalické fáze a rovněž rozdílů v molekulové hmotnosti jednotlivých typů PE. Produkty s různým stupněm krystalinity se liší hustotou a právě hustota polymeru, spolu s charakterizací tvaru řetězce, se stala základem pro třídění polyethylenů. Základními typy



jsou LDPE, HDPE a LLDPE, někdy jsou typy s hustotou pod  $0,915 \text{ g/cm}^3$  označovány jako VLDPE, produkty o hustotě  $0,925\text{-}0,940 \text{ g/cm}^3$  jako MDPE a nově vyvinuté typy s vysokou molekulovou hmotností jako HMWPE nebo UHMWPE. Rozdíly ve tvaru polymerních řetězců tří základních typů jsou důsledkem různých polymeračních mechanismů a kopolymerace s  $\alpha$ -olefiny. Radikálovou polymerací vyráběný LDPE je často označován jako rozvětvený polyethylen nebo podle polymeračního tlaku jako vysokotlaký polyethylen, zatímco polyinsertí vyráběné HDPE a LLDPE jsou označovány jako lineární nebo též jako nízkotlaké nebo středotlaké polyethyleny. Zvláštní skupinu tvoří produkty vyráběné na metallocenových katalyzátorech. (1,4)

Tabulka II. Třídění PE podle hustoty

PE s velmi nízkou hustotou	ULDPE (Ultra-Low Density)	0,888-0,915
PE s nízkou hustotou	LDPE (Low Density)	0,910-0,955
Lineární PE s nízkou hustotou	LLDPE (Linear Low Density)	0,918-0,955
PE se střední hustotou	MDPE (Medium Density)	0,925-0,940
PE s vysokou hustotou	HDPE (High Density)	0,941-0,954
PE s vysokou molekulovou hmotností	HMW-HDPE (High Molecular Weight)	0,944-0,954

## 2 JÍLOVÉ MINERÁLY

Jíl je směsný přírodní materiál, primárně složený z jemně zrnitých minerálů, který je obecně plastický při přiměřeném obsahu vody a ztvrdne po vysušení či vypálení. Hlavní rysy, které jsou využitelné pro popis jílu a které vycházejí z jejich základních vlastností (tj. plasticita, malá velikost částic a jejich tvrdnutí po vypálení), zůstávají víceméně zachovány od středověku až do současnosti. Součástí jílu bývají především fylosilikáty, tj. silikáty s vrstevnou strukturou, ale kromě nich mohou být v jílech obsaženy i jiné minerály a organická hmota, které mohou, ale také nemusí ovlivňovat jejich plasticitu či tvrdnutí po vysušení a vypálení. Mezi tyto minerály mohou patřit například krystalické i nekrystalické modifikace  $\text{SiO}_2$ , minerály skupiny alofánu, živce, zeolity, karbonáty-či oxidy a hydroxidy železa a hliníku. (7)

### Rozdělení jílových minerálů

Minerály přítomné v jílech lze rozdělit do dvou následujících skupin:

#### 1. Jílové minerály

Mezi ně patří nejen všechny fylosilikáty, ale také další minerály, jako například minerály skupiny alofánu, či některé hydroxidy, oxy-hydroxidy a oxidy, které udělují jílu plasticitu a které se vytvrzují po vysušení či vypálení. Na rozdíl od fylosilikátů, bývají však obvykle pouze minoritními složkami jílu.

#### 2. Doprovodné minerály

Jsou pak ty minerály, které sice mohou být v jílech obsaženy, ale nepatří mezi výše uvedené jílové minerály. Z prvního bodu tedy vyplývá, že mezi jílové minerály mohou být řazeny i jiné minerály, nežli jsou fylosilikáty. (7)

### 2.1 Fylosilikáty

Název fylosilikátů je odvozený z latinského slova *phillos* = list. Už sám název skupiny říká, že jde o minerály s vrstevnatou strukturou. V češtině pro ně velmi často používáme název vrstevnaté silikáty. Fylosilikáty obsahují spojitě dvojrozměrně periodické sítě tetraedrů (s tetraedry spojenými třemi vrcholy), které jsou spojeny s dvojrozměrně periodickými sítěmi oktaedrů buď skupinami kationtů s koordinační sférou nebo

jednotlivými kationty. Mezi fylosilikáty byly zařazeny nejen tzv. planární fylosilikáty, jejichž struktury obsahují spojitě dvojrozměrné periodické sítě tetraedrů a oktaedrů, ale také tzv. neplanární fylosilikáty v jejichž strukturách dochází k periodickému narušení planární fylosilikátové struktury nebo k ohnutí či cylindrickému svinutí fylosilikátových sítí. Podle těchto strukturních rysů jsou neplanární fylosilikáty dále děleny na modulované a cylindrické či sféroidní.

Planární fylosilikáty obsahují spojitě dvojrozměrné sítě tetraedrů se složením  $T_2O_5$  ( $T = Si, Al, \dots$ ), kde jsou tetraedry vzájemně spojeny třemi vrcholy a čtvrtý vrchol směřuje na libovolnou stranu kolmo na rovinu sítě tetraedrů. Sítě tetraedrů jsou spojeny se sítěmi oktaedrů sdílením aniontů a vytváří tak vrstvy. Vrstvy mohou být mezi sebou spojeny například systémem vodíkových vazeb nebo skupinami kationtů s koordinační sférou či jednotlivými kationty a společně tak vytváří základní jednotku struktury. Jako mezivrstvi bývá označován prostor mezi dvěma vrstvami a mezivrstevní materiál je chápán jako soubor iontů, atomů nebo jejich hydratovaných forem, koordinačních polyedrů či jejich sítí umístěných v mezivrstvi. (7,9,24)

### 2.1.1 Struktura fylosilikátů

Základem struktury fylosilikátů jsou vzájemně rovnoběžné vrstevní komplexy svázané slabšími vazebnými interakcemi. Důsledkem tohoto uspořádání je velmi dokonalá štěpnost krystalů rovnoběžná s vrstevními rovinami. Tvoří-li fylosilikáty makroskopicky patrné krystaly, jsou nečastěji tabulkovité až lupenité, často uspořádané do lupenitých, šupinatých až celistvých agregátů. Řada fylosilikátů se však v přírodě vyskytuje téměř výhradně ve formě extrémně jemnozrnných zemitých až celistvých agregátů, za sucha měkkých až rozsypavých, za vlhka plastických, nejčastěji bílé, světle šedé nebo jiné světlé barvy.

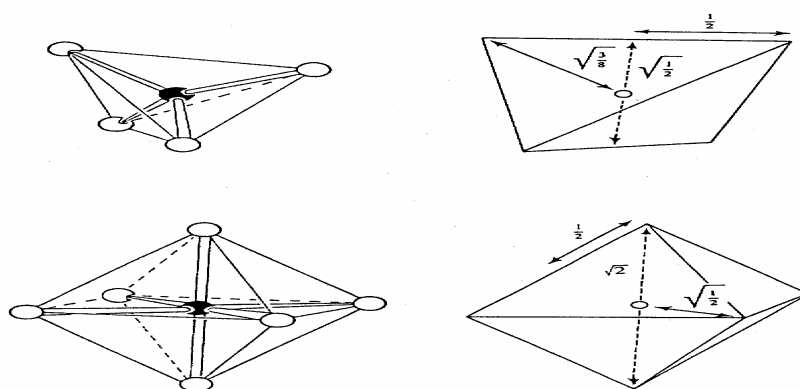
Mezi základní koordinační polyedry z nichž jsou vybudovány struktury fylosilikátů patří tetraedry a oktaedry. Tetraedry  $[SiO_4]^{4-}$  ve strukturách fylosilikátů jsou uspořádány do "nekonečných" vrstev. (7,8)

#### **Tetraedrická síť**

Tetraedrická síť je dvojrozměrná periodická síť. Je tvořena  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  tetraedry, které jsou navzájem spojené do sítě prostřednictvím třech kyslíků v rozích vytvářejících rovinu bazálních atomů, čím se vytváří charakteristické hexagonální uspořádání. Čtvrtý atom kyslíku - apikální (vrcholový) je orientovaný kolmo na rovinu bazálních kyslíků a vytváří spojení s oktaedrickou sítí. Dominantní kationt  $\text{Si}^{4+}$  bývá často částečně nahrazený  $\text{Al}^{3+}$  a zřídka  $\text{Fe}^{3+}$  nebo  $\text{Ge}^{4+}$ . Charakteristickou skupinou ve vzorci běžných fylosilikátů je proto skupina  $[\text{Si}_4\text{O}_{10}]^{4-}$ . Je-li část tetraedrů  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  nahrazena tetraedry  $[\text{AlO}_4]^{5-}$ , vznikají fyloalumosilikáty se skupinou  $[\text{Si}_{4-p}\text{Al}_p\text{O}_{10}]^{(4+p)-}$  ve vzorci.

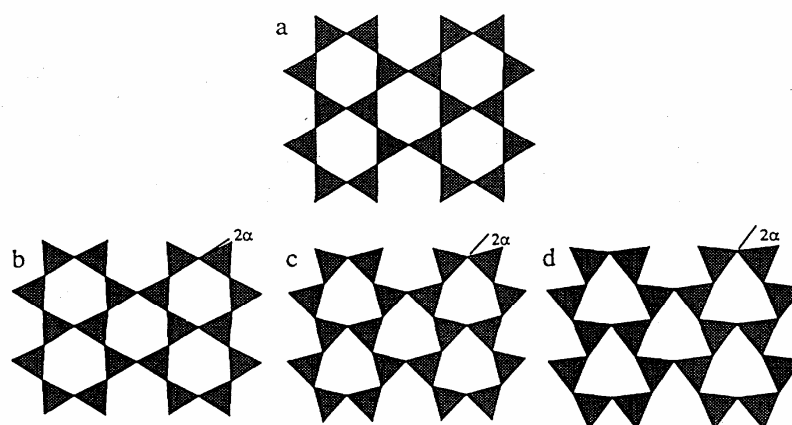
Ve struktuře fylosilikátů samostatná tetraedrická síť neexistuje, ale je vždy poměrně těsně spojena se sítí oktaedrů přes rovinu vrcholových tetraedrických kyslíků. Tato skutečnost je také hlavní příčinou ditrigonalizace tetraedrické sítě. Ditrigonalizace vede ke zmenšení laterálních rozměrů tetraedrické sítě. Velikost úhlu rotace tetraedrů  $\alpha$  může být ovlivněna kromě laterálního rozměrového nesouhlasu tetraedrické a oktaedrické sítě, také dalšími faktory, jako např. vlivem silového pole mezivrstevních kationtů či vlivem systému vodíkových vazeb mezi vrstvami.

Rotací tetraedrů dochází k desymetrizaci nebo k ditrigonalizaci, a tím se celá síť deformuje. Hodnota ditrigonalizace je vyjadřována úhlem rotace tetraedrů  $\alpha$ . Je-li  $\alpha = 0^\circ$ , jedná se o idealizovanou hexagonální síť. (7,24)



Obr. 4. Schéma tetraedru (nahore) a oktaedru (dole) (7)

Černým kroužkem jsou označeny centrální kationty a prázdným kroužkem aniony (7)



Obr. 5. Míra ditrigonalizace tetraedrické sítě (7)

### Oktaedrická síť

Druhým základním stavebním prvkem struktury fylosilikátů je síť oktaedrů, které spolu sdílí nejen vrcholy, ale také polovinu hran. Centrálními kationty oktaedrů jsou nejčastěji  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  či  $\text{Li}^{+}$ . Centrální pozice oktaedrů v síti mohou být v konkrétním fylosilikátu obsazeny stejnými nebo různými kationty, ale mohou také zůstat neobsazené. Podle způsobu obsazení centrálních pozic lze rozdělit oktaedrické sítě do tří skupin:

- homo-oktaedrické,
- meso-oktaedrické,
- hetero-oktaedrické.

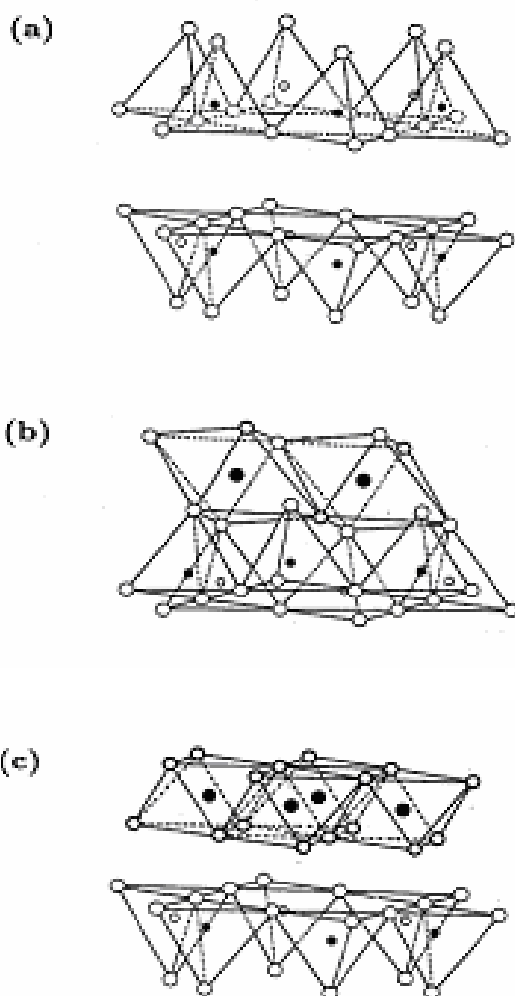
Jednotlivé typy oktaedrických sítí mohou však být rozlišeny jen podrobnou strukturní analýzou fylosilikátů. Na první pohled jsou definice jednoduché, ale v praxi jsou obtížně proveditelné.

Oktaedrické sítě ve fylosilikátech mohou být také rozděleny podle obsazení oktaedrických aniontů. V oktaedru mohou vystupovat jako anionty  $\text{O}^{2-}$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{Cl}^-$  či  $\text{F}^-$ . Velikost oktaedrů v sítích fylosilikátů a tím i míra jejich deformace jsou ovlivněny způsobem obsazení oktaedrických pozic a kvalitou kationtů, jimiž jsou tyto pozice obsazeny. (7)

### Vzájemná vazba tetraedrických a oktaedrických sítí

Individuální síť oktaedrická a tetraedrická se navzájem spojují do vrstev. Existují dva základní typy vrstev - 1:1 a 2:1, kde čísla představují počet sítí vytvářející jednu vrstvu. Ve strukturách fylosilikátů může docházet buď ke spojení dvou tetraedrických sítí, nebo ke spojení tetraedrické a oktaedrické sítě:

- a/ spojení dvou tetraedrických sítí přes roviny bazálních kyslíků těchto sítí,
- b/ spojení oktaedrické a tetraedrické sítě přes společnou rovinu kyslíkových atomů,
- c/ spojení oktaedrické a tetraedrické sítě přes rovinu bazálních kyslíků tetraedrické sítě a rovinu aniontů  $\text{OH}^-$  oktaedrické sítě (viz. Obr.6). (7)



Obr. 6. Tři typy možného spojení tetraedrické a oktaedrické sítě ve strukturách fylosilikátů (7)

**Z hlediska typu spojení lze rozlišit následující varianty:**

Spojení dvou tetraedrických sítí realizované mezi bazálními kyslíky těchto sítí může být provedeno za pomoci slabých van der Waalsových sil, kationtů - které spolu s bazálními kyslíky vytváří koordinační polyedry (vzniklé vazby mají iontový charakter) a za pomoci kationtů s hydratačními obaly (vzniklé vazby jsou podstatně slabší) (viz. Obr. 6a)

Spojení oktaedrické a tetraedrické sítě přes společnou rovinu kyslíkových atomů s charakterem polarizovaných kovalentních vazeb. Toto spojení se vyskytuje u všech fylosilikátů (Obr. 6b). Díky tomuto spojení může docházet ke vzniku dvou typů strukturních jednotek, označovaných jako vrstvy:

Vrstvy 1:1, které vznikají, má-li oktaedrická a tetraedrická síť jednu společnou rovinu kyslíkových atomů. Nesdílené kyslíkové atomy tetraedrů vytváří rovinu tzv. bazálních kyslíků. Jde tedy o spojení jedné oktaedrické a jedné tetraedrické sítě.

Vrstvy 2:1, které vznikají, má-li oktaedrická síť a jí přilehlé tetraedrické sítě společně dvě roviny kyslíkových atomů. Jde tedy o spojení jedné oktaedrické a dvou tetraedrických sítí s obrácenou polaritou. Nesdílené kyslíkové atomy vytváří dvě roviny bazálních kyslíků.

Spojení oktaedrické a tetraedrické sítě, a to mezi bazálními kyslíky tetraedrické sítě a rovinou aniontů  $\text{OH}^-$  sítě oktaedrické. (viz. Obr. 6c) Toto spojení je realizováno pomocí vodíkových vazeb.

Popsané způsoby spojení sítí tedy vytvářejí předpoklady pro kladení sítí na sebe, a to ve směru kolmém na tyto sítě. Sítě mohou být jedna oproti druhé různě orientované. Vrstvením stejných typů sítí můžeme vybudovat různé struktury (periodické či neperiodické ve směru jejich kladu). Tento jev se nazývá polytypismus. (7,9)

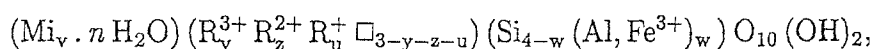
## 2.2 Minerály skupiny smektitů

Minerály skupiny smektitů patří mezi technologicky nejvýznamnější jílové minerály. Mezi nejrozšířenější a nejvíce využívané minerály této skupiny patří montmorillonit. V technické praxi se však většinou používá bentonit, což je jílová hornina s převládajícím

obsahem smektitů (převážně MMT). Právě kvalita MMT přítomného v bentonitu však do značné míry limituje jejich chemicko-fyzikální a mechanické vlastnosti. Tyto vlastnosti souvisí s jejich mineralogickým a chemickým složením. Nejčastěji se vyskytuje jeho Ca-forma či Mg-forma. Ve vodném prostředí bentonity expandují vlivem mezivrstevní absorpce vody (12-ti násobné i vícenásobné zvětšení objemu). (7)

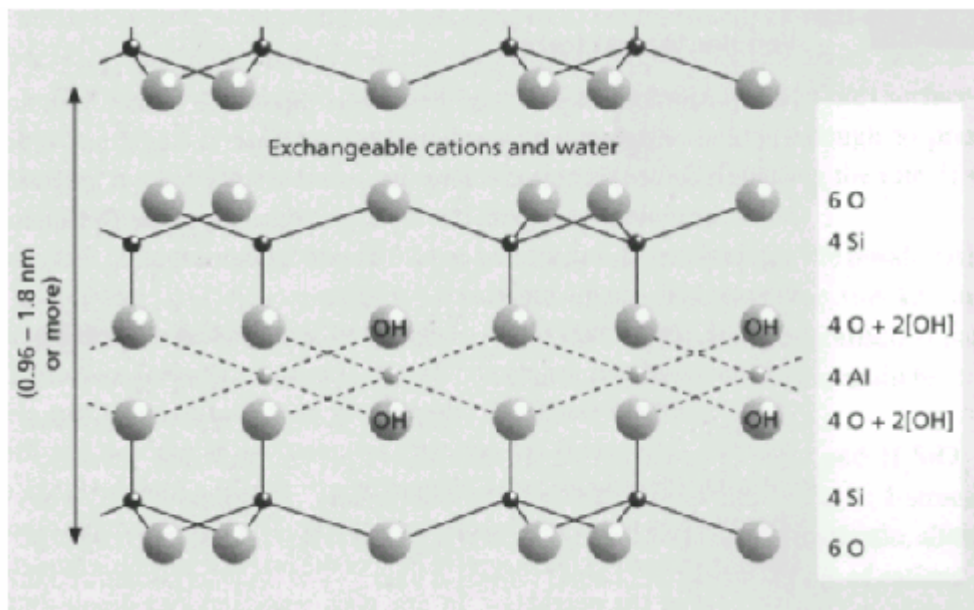
### 2.2.1 Struktura a krystalochemie smektitů

Jílové minerály této skupiny se vyskytují v podobě velmi malých krystalků s často porušenou strukturou, což je hlavní důvod, proč nebyla dosud jednoznačně vyřešena jejich struktura. Struktura smektit je složena z vrstev 2:1, mezi nimiž jsou vyměnitelné hydratované kationty. Struktura vrstev 2:1 je podobná slídám a také mřížkové parametry se pohybují v podobných rozmezech a to v závislosti na chemickém složení a na tom zda jde o dioctaedrický či trioktaedrický smektit. Chemické složení smektitů lze tedy vyjádřit obecným krystalochemickým vzorcem:



kde  $M_{i_v}$  jsou mezivrstevní vyměnitelné kationty, jimiž je kompenzován náboj x vrstvy 2:1, mohou být jednomocné kationty (nejčastěji Na a K), platí za předpokladu plné kompenzace náboje nebo dvojmocné kationty (nejčastěji Ca). Veličinou R jsou oktaedrické kationty. Mezi oktaedrické kationty  $R^{2+}$  náleží především Mg,  $Fe^{2+}$ , Ni, Mn, Zn, Co a mezi  $R^{3+}$  pak Al,  $Fe^{3+}$ , Cr. Jako  $R^+$  vystupuje především Li. Rozsah substituce Al za Si v tetraedrech je omezený. K substituci  $Fe^+$  za Si dochází u smektitů výjimečně. (7)





Obr. 7. Vrstevnatá struktura smektitů (24)

### Dioktaedrické smektity

Podle typu oktaedrické a tetraedrické substituce můžeme hovořit o "koncových členech" dioktaedrických smektitů, jimiž jsou montmorillonit, beidelit, nontronit a volkonskoit. (7)

#### 2.2.2 Mezivrstevní smektitů

V mezivrstevní smektitů mohou vystupovat jak jednomocné (především Na, K), tak i dvojmocné (Ca, Mg) kationty. Tyto kompenzují negativní náboj vrstev 2:1. Kationty mají tendenci k obsazení pozic přibližně nad volným středem tetraedrických prstenců a mají-li odpovídající velikost, pak mohou být v těchto místech dokonce do tetraedrické sítě mírně zanořeny. Která z těchto míst to přednostně jsou, může být ovlivněno lokálním rozložením náboje (což souvisí například s místem, kde v tetraedrické síti dochází k substituci Al za Si). Mezi důležité problémy, související se strukturou mezivrstevní, patří také uspořádání molekul vody, které vytváří hydratační obaly kationtů. Uspořádání a množství molekul vody v mezivrstevní smektitů výrazně ovlivňuje mezivrstevní vzdálenost  $d$ , která se s větším počtem molekul  $H_2O$  výrazně zvyšuje. Mezivrstevní vzdálenost při zvyšování obsahu vody se nemění plynule, ale skokem vždy po dosažení jisté hydratační úrovně. Po dosažení

druhého stádia a při pokračující hydrataci však již mezivrstevní vzdálenost roste plynule. (7)

### 2.2.3 Modifikace smektitů

Typy chemických modifikací montmorillonitu a ostatních smektitů:

- Iontová výměna s organickými kationy
- Iontová výměna s anorganickými kationty i kationickými komplexy
- Adsorpce
- Vazba s organickými i anorganickými anionty zejména na hranách mřížky
- Vazba s organickými látkami (grafting - roubování, coating – povrchová úprava)
- Fyzikální a jiné úpravy (ultrazvukem, plasmou, lyofilizací,..)
- Reakce s kyselinami
- Expanze (vyztužení) mezivrstevného prostoru pomocí různých kationtů typu poly(hydroxykov) - (pillared clays)
- Polymerizace (interlamelární, interčásticová, intračásticová)

Nejstarší je iontová výměna jak anorganická (natrifikace, úprava minerální kyselinou), tak i organická (s kvarterními amoniiovými bázemi – příprava organobentonitů), která je označována termínem interkalace. (34)

### 2.2.4 Využití minerálů skupiny smektitu

Minerály řazené do skupiny smektitů patří bezesporu mezi technologicky velmi významné jílové minerály. Mezi nejrozšířenější a nejčastěji využívané minerály této skupiny patří především montmorillonit. Ostatní minerály smektitové skupiny mají spíše omezené použití, nebo patří mezi průvodní minerály. V technické praxi se však většinou používá bentonit. Bentonity obsahují převážně montmorillonit a v různém množství další minerály, jako např. kaolinit, křemen, diatomit, vápenec a organické zbytky. Právě kvalita montmorillonitu do značné míry limituje jejich chemicko-fyzikální a mechanické vlastnosti. (7)

**Oblasti jejich použití :**

- **Sorbenty** (potravinářský průmysl, zemědělství, peletizace, katalyzátory, dekontaminátory - asi 30%).
- **Dispergátory** (přísady do vrtných výplachů, stavební suspenze, stabilizátory laků a barev - asi 20%).
- **Pojiva, plniva, tmely** (slévárenství, stavebnictví, farmacie, papírenství, gumárenství, výroba textilu a plastů - asi 40%).
- **Ostatní** (materiály pro specifické účely- asi 10%).

**2.2.5 Montmorillonit (MMT)**

Je běžnou složkou jílovitých hornin a půd. Vzniká zvětráváním čedičových tufů a sopečných popelů a skel. V současnosti patří mezi nejvíce využívané vrstevnaté jílové minerály patřící do skupiny smektitů společně s beidelitem, nontronitem a volkonskoitem. Byl pojmenován podle města Montmorillonu, kde jsou jeho hojná naleziště. V technické praxi se ovšem nejčastěji setkáváme s pojmem bentonit, což je měkká velmi jemnozrná nehomogenní různě zbarvená hornina, složená převážně z montmorillonitu (MMT). Kromě něho bentonit obsahuje i další jílové minerály (kaolinit, illit, beidelit, atd.), Fe sloučeniny, křemen, živce, sopečné sklo atd. Tyto látky představují škodliviny a úpravou se pokud možno odstraňují.

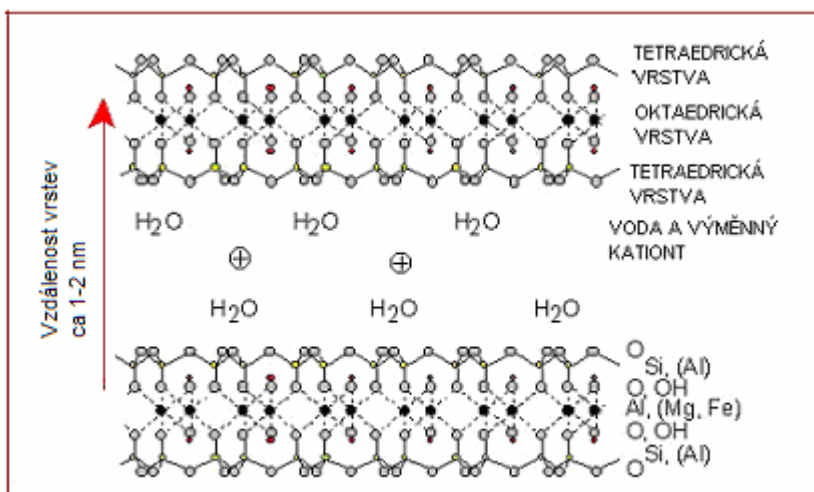
MMT je bílý, narůžovělý, nažloutlý, nazelenalý, nahnědlý a má průsvitné krystaly. Masy bývají obvykle matné. Vyskytuje se v podobě jemnozrných agregátů. Je dokonale štěpný. Má zemitý lom, bílý vryp, tvrdost 1–2 na Mohsově stupnici, hustotu 2–3 g.cm<sup>-3</sup>. Je charakteristický tím, že tetraedrické pozice nevykazují žádnou nebo jen velmi malou míru substituce Al za Si. Náboj vrstvy 2:1 je tak vyvolán především oktaedrickou substitucí. Celý náboj je soustředěný na oktaedrické síti. Montmorillonity se podle zastoupení jednotlivých oktaedrických kationtů rozčleňují na Al-montmorillonity, Mg-montmorillonity a Fe-montmorillonity. Přírodní typy smektitů mají obvykle mezivrstvi obsazeno společně kationty různého typu a typ převažujícího kationtu výrazně ovlivňuje

vlastnosti smektitu. Převaha sodíku ovlivňuje reologické vlastnosti, tj. tixotropii a viskozitu. V řadě aplikací je proto velmi důležité, aby byla mezivrstva obsazena jen jedním typem kationtu. Mezi nejvýraznější vlastnosti smektitů patří jejich schopnost přijímat a odevzdávat vodu v závislosti na prostředí a vnějších podmínkách. Má velmi široké využití: jako jílový výplach ve vrtech a k těsnění vrtů; v keramickém, farmaceutickém, ropném, gumárenském, kosmetické průmyslu atd. (7,10,11,12,24)

Vzorec:  $(1/2\text{Ca},\text{Na})_{0,25-0,6}(\text{Al},\text{Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

Chemické složení montmorillonitu se liší v závislosti na nalezišti. Podle složení tedy rozlišujeme několik typů montmorillonitu:

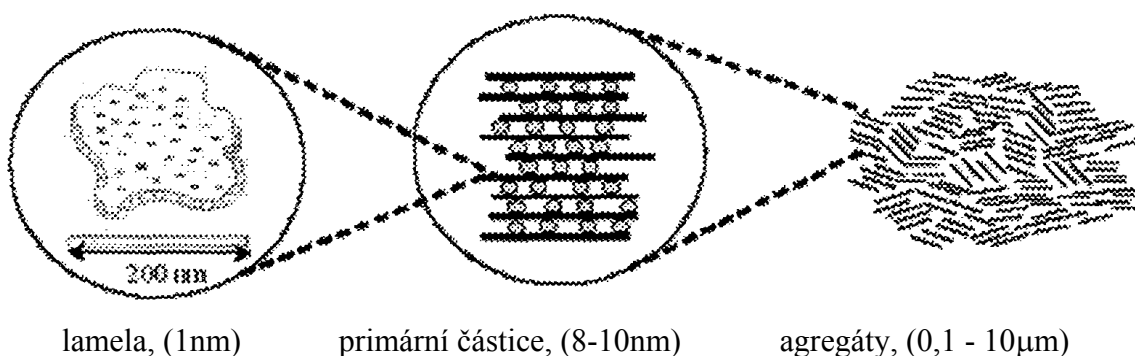
- Typ Wyoming - nízký náboj vrstvy 2:1
- Typ Otay - střední náboj vrstvy 2:1
- Typ Chambers - vysoký náboj vrstvy 2:1
- Typ Fe-montmorillonit - obsah Fe v oktaedrech přesahuje hodnotu 0,3 iontu v jednotkové cele minerálu



Obr. 8. Struktura Montmorillonitu (6)

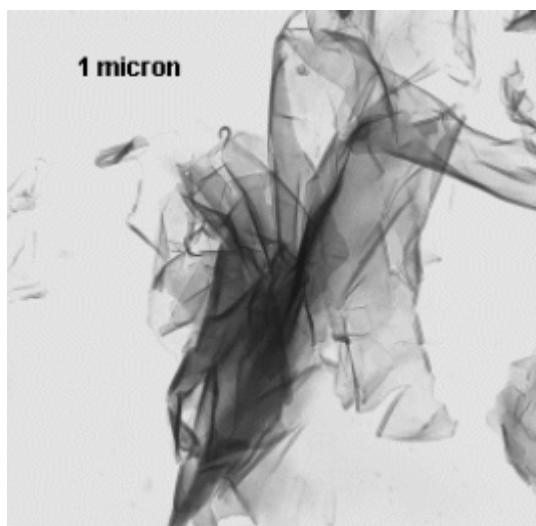
### Mikrostruktura Montmorillonitu

Ve větším měřítku může být každá vrstva zobrazena jako lamela o velkém aspektálním poměru. Rozměry lamel jsou 100-200 nm na délku a 1 nm v tloušťce (obr.9). Pět až deset lamel je doprovázeno mezivrstevnými ionty v primárních částicích (8-10 nm v příčném směru), což vytváří větší a nepravidelné agregáty (0,1-10  $\mu\text{m}$  v průměru), které dávají jílu jeho turbostratickou strukturu. Toto uspořádání nevykazuje periodicitu ve směru kolmém na vrstvy, ale při kladu dvojrozměrně periodických stavebních jednotek struktury již není zachován žádný druh pořádku. Dochází ke zcela nahodilému posunu či rotaci celých stavebních jednotek struktury a to v libovolném směru rovnoběžném s vrstvami. (21)



Obr. 9. Mikrostruktura montmorillonitu (20, 21)

Šedé kroužky jsou základní částice představující vkládané kationty ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ , ...).



Obr. 10. Ukázka TEM morfologie montmorillonitu (3)

### 3 NANOKOMPOZITY

Polymerní nanokompozity s jílovými minerály představují další aktuální trend v materiálovém výzkumu. Kompozitní materiál je složený z více komponent, kde se jejich vlastnosti navzájem doplňují a spoluvytvářejí fyzikální vlastnosti výsledného produktu. Název nanokompozit označuje kompozitní materiál, ve kterém velikosti části alespoň jedné ze složek měříme v nanometrech.

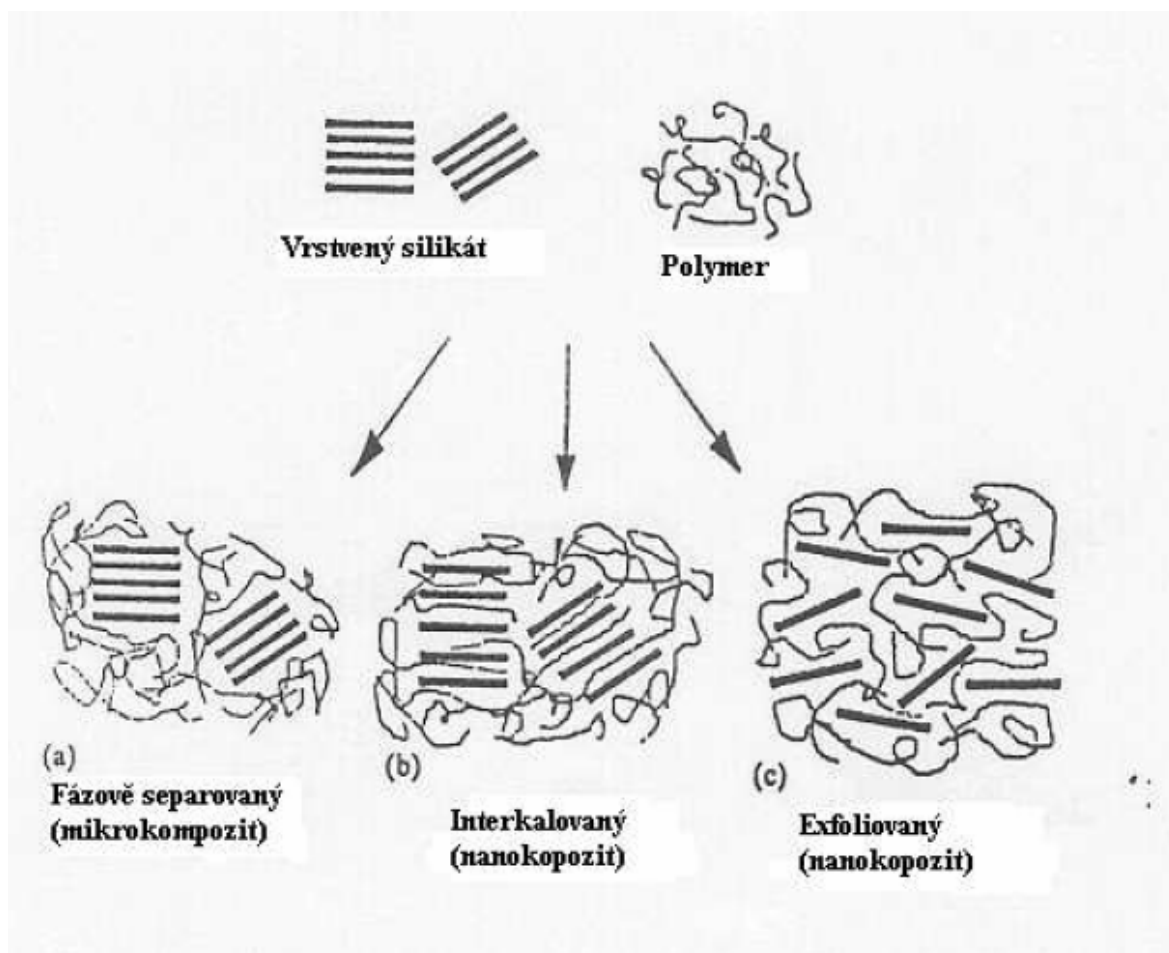
Důvodem současného zájmu o jílové minerály je jejich pozoruhodná schopnost přijímat do své krystalové struktury velké organické molekuly, polymery nebo komplexní ionty. Polymerní nanokompozit s jílovým minerálem je složen z částic jílového minerálu, které jsou interkalované polymerními řetězci a obalené a stmelené polymerní maticí. Interkalaci rozumíme zabudování molekul do vrstevnaté struktury jílu, vznikají tak materiály se zajímavými fyzikálními a chemickými vlastnostmi, které lze směřovat nebo doladit podle potřeby. Interkalace v těchto případech může dosahovat tak vysokého stupně, že dojde k exfoliaci jílu, kdy jsou silikátové vrstvy hostitelské struktury od sebe natolik vzdálené, že již nelze mluvit o pravidelné vrstevnaté struktuře, ve které se střídají organické vrstvy se silikátovými vrstvami. Výsledný nanokompozit je pak složen z jednotlivých úplně rozorientovaných silikátových vrstev plovoucích v polymerní maticí. Cílem této technologie je optimalizace mechanických vlastností, jako je pevnost, tvrdost a pružnost a zlepšení tepelné stability. (13,14)

#### 3.1 Struktura nanokompozitu polymer-jíl

Polymerní nanokompozit s jílovým minerálem je složen z částic jílového minerálu, které jsou interkalovány polymerními řetězci, obaleny a stmeleny polymerní maticí. Interkalaci rozumíme zabudování molekul polymeru do vrstevnaté struktury jílu.

Podle stupně rozvolnění struktury montmorillonitu (fylosilikátu) se mohou vytvořit tři typy kompozitních materiálů. Konvenční kompozity, interkalované nanokompozity a rozvrstvené nanokompozity. V konvenčních kompozitech existují jílové částice ve svém původním stavu bez proniknutí polymerní matrice do jílu, takže částice jílu působí jako

mikroplnivo. V případě interkalovaných kompozitů pronikají polymerní molekuly mezi vrstvy silikátových agregátů, které poněkud expandují, ale zůstávají pohromadě. V rozvrstveném nanokompozitu (*delaminated nanocomposite, exfoliated nanocomposite*) jsou jednotlivé nanodestičky zcela odděleny a volně rozptýleny v polymerním pojivu (matrici) s určitou průměrnou vzdáleností, která závisí na stupni plnění. Během exfoliace se jílové části nejen zmenší, ale současně se jejich tvar změní z krychlových bloků na ploché destičky o rozměru okolo  $700 \text{ m}^2/\text{g}$ . Mechanické vlastnosti rozvrstveného nanokompozitu se mohou od čistého polymeru dramaticky lišit. (15,25)



Obr. 11. Tři typy kompozitních materiálů (16)

- 1) První typ je tradiční *mikrokompozit(a)*.
- 2) U druhého typu se jedná o *interkalovanou strukturu nanokompozitu(b)*. Natažené polymerní řetězce jsou interkalovány mezi vrstvy. Dále jsou výjimečné svou

uspořádanou strukturou pravidelně se střídajících polymerních a anorganických vrstev.

- 3) Třetí případ je *exfoliovaný (delaminovaný) nanokompozit(c)*. Silikátové vrstvy tvoří tenké destičky a jsou rovnoměrně dispergovány v polymerní matici. Je to stav, kterého se snažíme dosáhnout při kompondaci.

### 3.2 Modifikace smektit – organofilizace

Fyzikální směs polymeru a vrstveného silikátu netvoří nanokompozit. Tato situace je podobná jako u směsí polymerů, kde se rozdílné polymery při jejich sloučení ve většině případů separují do samostatných fází. V mísitelných systémech typu polymer jííl jsou slabé fyzické interakce mezi organickou a anorganickou složkou směsi, což vede ke špatným mechanickým a teplotním vlastnostem. Takové směsi odpovídají typicky konvenčně plněným polymerům. Na rozdíl od toho, silná vzájemná interakce mezi polymerem a vrstevnatým silikátem v nanokompozitech vede k rozptýlení silikátových částic v organické fázi na úrovni nanometrů. Následkem toho nanokompozity vykazují výborné vlastnosti na rozdíl od neupravených silikátových kompozitů, které se chovají jako mikrokompozity nebo konvenčně plněné polymery. Neupravené vrstvené silikáty bývají slučitelné většinou jen s hydrofilními polymery, jako polyethylenoxid (PEO), polyvinylalkohol (PVA) atd.

Pro dosažení větší slučitelnosti vrstevnatého silikátu s polymerní maticí jako je polyolefinická, se musí upravit původně hydrofilní silikátový povrch na organofilní, což se provádí interkalací mnoha možných sloučenin. Cílem interkalace je zvětšit mezivrstevnou vzdálenost MMT destiček vhodnou organickou látkou (interkaláčním činidlem), a tím i stupeň exfoliace. Dosažený stupeň interkalace, popř. exfoliace je závislý také na druhu a koncentraci použitého interkalantu. Exfoliace znamená stav, kdy destičky MMT jsou stejnoměrně distribuovány v polymerní matici. ( 9,18,19)



V současnosti se používají dvě základní metody interkalace. (19)

#### *Ion – výměnná metoda*

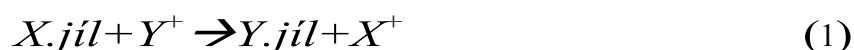
Tato metoda je založena na schopnostech montmorillonitu (MMT) sorbovat dané kationty a zadržet je ve výměnném stavu. Tímto způsobem se připravují produkty dostupné na trhu.

*Ion – dipólová metoda*, která má princip založený na využití interkalace dipólů organických sloučenin a mezivrstevného kationtu. Tuto metodu rozvíjí především firma Nanocor. (9,19,28,29)

#### **Ion-výměnná metoda v roztoku**

Mezi charakteristické rysy smektitů, jako je např. montmorillonit, patří jejich schopnost vstřebávat kationty a udržet je ve stavu, který umožňuje jejich výměnu. To znamená, že tyto vrstevnaté kationty mohou být vyměňovány působením jiných kationtů ve vodném roztoku. Nejběžnější výměnné kationty jsou  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{K}^+$ , a  $\text{NH}_4^+$ . Nevýhodou je vytvoření soli na povrchu produktu, po ukončení se proto musí promývat.

Jestliže je jíl vložen do roztoku daného elektrolytu, nastane výměna mezi ionty jílu  $\text{X}^+$  a ionty obsaženými v elektrolytu  $\text{Y}^+$ .



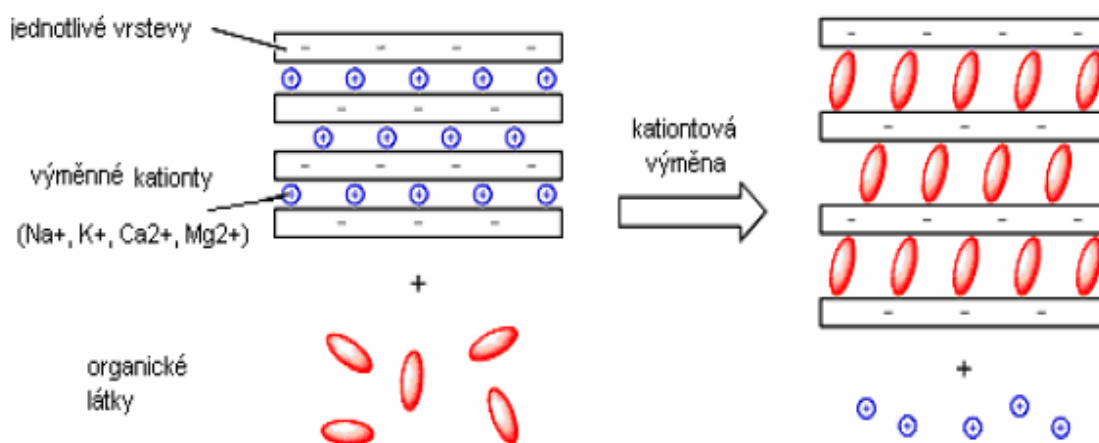
Jak je naznačeno v rovnici, reakce je rovnovážná a intenzita, ve které tato reakce probíhá zleva doprava, závisí na kationtech:  $\text{X}^+$  a  $\text{Y}^+$  jejich relativní koncentraci a často i na druhotných reakcích. Ačkoliv zákon zachování hmoty není kvantitativně respektován v uvedené rovnici, rovnováha reakce může být posunuta vpravo zvýšením koncentrace přidaných kationtů  $\text{Y}^+$ . Postup výměny kationtů je řízen difúzí iontů, které nahrazují existující ionty. (19,20,21)

Uvažuje se, že probíhá ve dvou stupních (20):

1. Difúze z celkového množství roztoku přes individuální vrstvy obklopujících částice jílu (Nemstova difúze).
2. Difúze uvnitř samotných částic.

Důležitým parametrem pro charakterizování interkalačních vlastností je ion-výměnná kapacita. Ion výměnná kapacita pro daný jíl je definována jako maximální množství kationtů, které může být vyměněno. Kationtová výměna je závislá na hustotě náboje vrstvy jílu. Hodnota se udává v miliekvivalentech na 100g. U montmorillonitu se mění hodnota v rozsahu od 80 do 150 meq/100g. Měření je všeobecně prováděno nasycením jílu  $\text{NH}_4^+$  nebo  $\text{Ba}^{2+}$  a stanovením jejich množství při  $\text{pH}=7$  udržovaném konduktometrickou titrací.

Nejčastěji používanými interkalanty jsou alkylamoniové soli. U alkylamoniových iontů je velmi snadná interkalace mezi vrstvy  $-\left[\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_n - \text{NH}_3^+\right]^-$ , kde  $n$  se pohybuje od 1 do 18. Velikost alkylového řetězce, resp. jeho délka ovlivňuje vlastnosti konečného nanokompozitu. Lanet prokázal, že alkylamoniové ionty s délkou řetězce delší než osm uhlíkatých atomů zlepšovaly syntézu delaminovaných nanokompozitů, zatímco alkylamoniové ionty s kratším řetězcem vedly k tvorbě vkládaných nanokompozitů. (19,20,21).

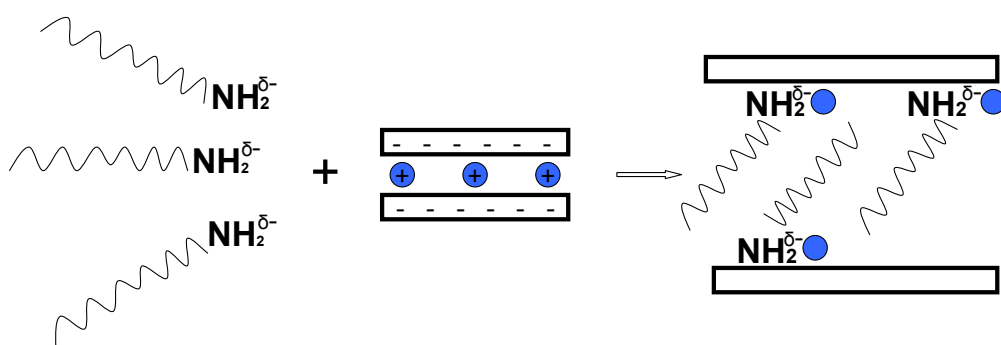


Obr. 12. Organofilizace jílu ion - výměnnou metodou (5)

### Ion-dipólová metoda

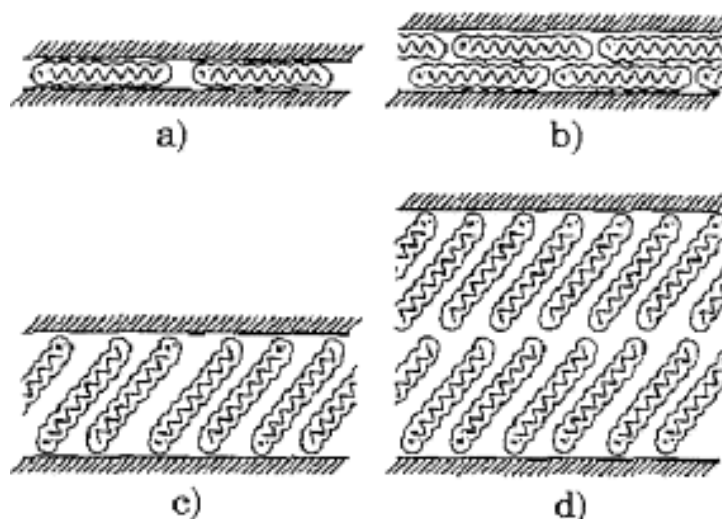
Na začátku devadesátých lét společnost Nanocor vyvinula nový interkalační proces, který byl nazývaný ion-dipólovou interkalací. Tato metoda je založená na přitažlivosti dipólu aminové skupiny a kladného iontu příslušného křemičitého povrchu. U tohoto typu interkalace v organické tavenině tedy nemusíme na rozdíl od ion-výměnné interkalace odstraňovat vedlejší produkty chemické reakce. Jako interkalant a kointerkalant může být použitý alkylamin (oktadecylamine - ODA, dodecylamine - ODA) a primární amin.

Interkalační struktura závisí na koncentraci použitého organického interkalantu, na interakci hostitel host a host host. Nanokompozity vyrobené touto metodou vykazují zlepšení modulu a bariérových vlastností. Čistota jílu je důležitým faktorem pro použití nanokompozitu v průmyslu. (9,19)



Obr. 13. Organofilizace jílu ion- dipólovou metodou

V mezivrství jílu mohou organické molekuly tvořit různá uspořádání, závisující na náboji mezivrství a na druhu organického kationtu. Mohou vznikat jednoduché vrstvy (obr. 14a), dvojité vrstvy (obr. 14b), pseudomolekulární vrstvy (obr. 14c) a parafínový typ monovrstev uspořádání molekul interkalantu (obr. 14d). Na základě toho se volí vhodná modifikační činidla a kompondiční procesy. (9,16,19,20,21)



Obr. 14. Způsob uspořádání interkalantu v mezivrstvi jílu (16)

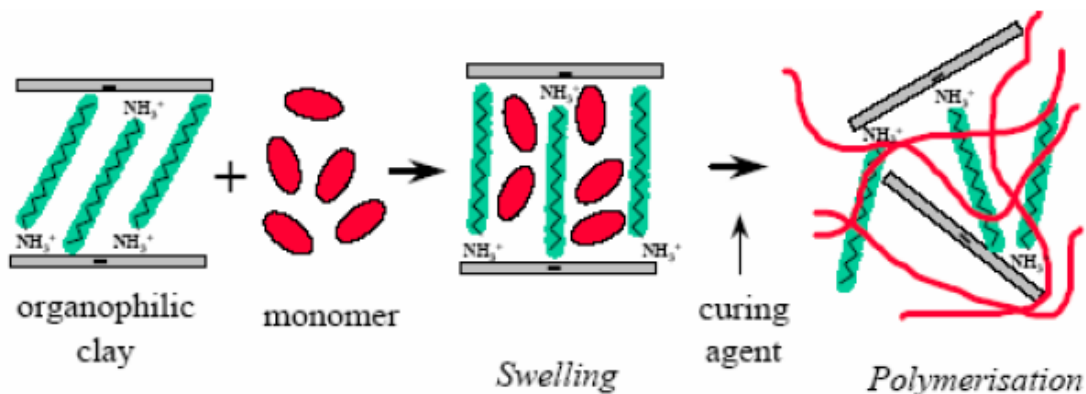
### 3.3 Příprava nanokompozitu polyolefin-jíl

Přípravou nanokompozitu rozumíme přípravu, kdy předem upravené (organofilizované) silikátové částice (ale i jiné přísady) jsou smíchány vhodnou zpracovatelskou metodou s polymerní matricí – v našem případě na bázi polyolefinu, za účelem získání granulátu vhodného pro další zpracovatelské procesy pro přípravu výsledného nanokompozitního produktu. Rozeznáváme několik metod přípravy jakou jsou: Polymerace In-situ, Exfoliační adsorpce a Termická interkalace (kompoundaci - míchání v tavenině).

#### Polymerace In Situ

Poměrně nová metoda řízené přípravy nanomateriálů je založena na tom, že molekuly polymeru narostou při polymerační reakci na povrchu silikátových destiček. Přitom je podstatné, zda na rozdíl od běžně používaného mechanického rozptýlení (dispergace) anorganických částic do hotového polymeru, je v tomto případě polymerní složka syntetizována v těsném kontaktu s anorganickou nanostrukturou. Ztužující částice tedy zůstanou při vzniku polymerní matrice na svém původním místě. Důležitou předběžnou fází tohoto procesu je rozvolnění vrstevnaté struktury vhodným rozpouštědlem i monomerem. Vsunutí atomů nebo molekul do krystalické struktury se obecně nazývá

interkalace a výsledná struktura pak interkalát. Polymerací za přítomnosti anorganických nanočástic tedy vznikne polymerní interkalát, kde neupravené nebo organicky upravené plnivo je nabito kapalným monomerem (nebo jeho roztokem). Polymerace bývá iniciována teplem, zářením, difuzí iniciátoru nebo fixací iniciátoru nebo katalyzátoru do mezivrstvy během iontové výměny před botnáním monomerem. (15,17,18)



Obr. 15. Schéma mechanismu polymerace In situ (20)

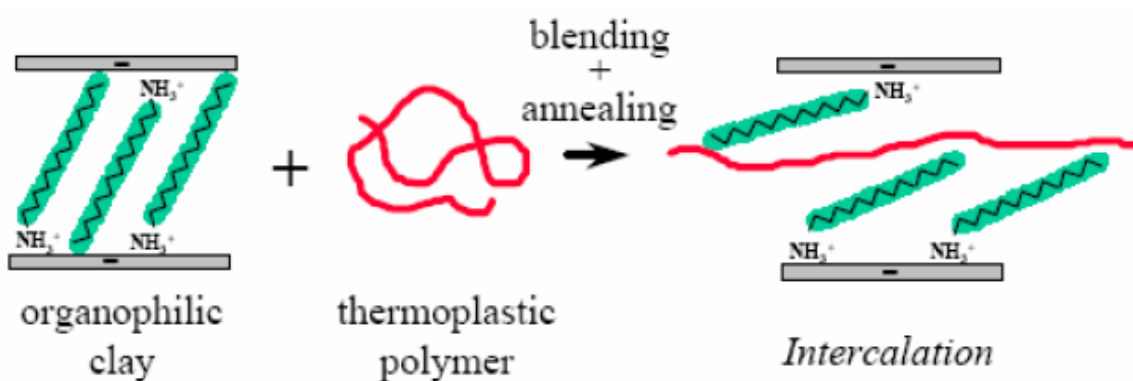
### Exfoliační adsorpce

Je dobře známo, že u silikátů působí přitažlivé síly, díky kterým drží u sebe v daném uspořádání. Jednotlivé vrstvy silikátu jsou dispergovány v systému vhodného rozpouštědla a polymeru. Polymer je adsorbován na delaminované destičky. Při odstranění rozpouštědla (odpaření, srážení) se buď zachová delaminovaná (exfoliovaná) struktura v polymerní matrici, nebo se vytvoří uspořádaná mnohovrstvá (interkalovaná) struktura. Používá se pro vodorozpustné polymery. Pokud se suší pomalu (ve vzduchu) výsledná struktura bude delaminovaná. Pokud se bude intenzivně sušit ve vakuu vznikne uspořádaná interkalovaná struktura. (17,18)

### Termická interkalace - kompondace

Tato metoda zahrnuje míchání směsi polymeru a organicky modifikovaného vrstevnatého silikátu nad bodem měknutím polymeru. Pokud je povrch vrstev dostatečně kompatibilní s polymerní matricí, polymer vnikne do mezivrstvy a vytvoří buď interkalovanou strukturu nebo exfoliovanou strukturu. Ochota polymerů k interkalaci je výsledkem entropických a entalpických faktorů. Parametry systému ovlivňují jak schopnost rovnovážné interkalace tak její kinetiku (rychlejší proces při nižším  $M$  polymeru a vyšší teplotě). Jelikož polymer

nejprve obklopuje primární částice, tak dochází k interkalaci z okrajů primárních částic. Míchání může zkrátit dobu interkalace. Tato metoda je ekologičtější, což je způsobeno nepřítomností organických rozpouštědel. Je slučitelná s aktuálními výrobními procesy, jako je vytlačování a vstřikování. Termická interkalační metoda dovolí použití polymerů, které nejsou vhodné pro polymerační interkalaci *In situ* nebo interkalaci polymeru z roztoku. Tato metoda je hodně preferovaná pro svou praktickou průmyslovou materiální produkci kvůli své vysoké účinnosti, jednoduchému zavádění a nízkým rizikům pro životní prostředí. (17,18)



Obr. 16. Schéma mechanismu termické interkalace (20)

### 3.3.1 Proces kompondace

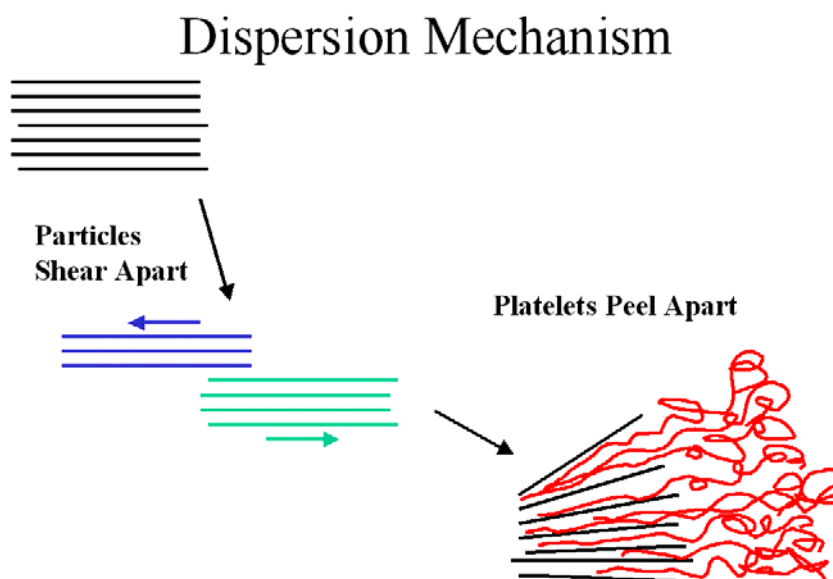
V postupu přípravy termickou interkalací nanokompozitního materiálu s polymerní matricí patří mezi nejdůležitější fáze kompondace, tj. smíchání taveniny polymeru a upraveného nanopltniva. Pro získání konečného produktu je hlavním krokem zvolení vhodného způsobu smíchání. V procesu kompondace se snažíme o co nejlepší dispergaci nanopltniva v polymerní matrici. Částičky vrstevnatých silikátů (montmorillonitu) by se měly dokonale homogenizovat a v průběhu míchání by mělo být dosaženo co největší úrovně exfoliace (rozvrstvení, delaminace) organofilizovaného plniva v polymerní matrici. Při kompondaci musíme také dbát na to, aby co nejméně docházelo k degradaci polymeru a modifikovaného MMT.

Při míchání vrstevnatých silikátů s polymerní matricí se systém chová jako voda a olej. V procesu tak dochází ke komplikacím, které způsobuje rozdílný charakter polymerů a vrstevnatých silikátů (monmorillonitu). Tento problém se týká především polyolefinů,

které mají nepolární charakter. Abychom dosáhli dobrou snášenlivost, je nutné obě složky systému polymer/jíl chemicky upravit. Pro docílení dobré adheze montmorillonitu s polypropylenem se využívá organofilní úprava montmorillonitu, které se také říká organofilizace (viz 3.2) a úpravou polymerní složky nanokompozitu kompatibilizátorem. Jako kompatibilizátor slouží přídavek určitého množství polypropylenu popř. polyetyleny modifikovaného polárními substituenty. Účinnost kompondace je také dána druhem kompatibilizátoru, který je ovlivňován obsahem polárních substituentů a velikosti molární váhy  $M$ . Jako kompatibilizátor při míchání polypropylenu s plnivem na bázi vrstevnatých silikátů (MMT) se nejčastěji používá maleinizovaný polypropylen.

Pro dosažení co nejvyššího stupně exfoliace v průběhu jeho zpracování je potřeba zvolit vhodný technologický postup míchání jednotlivých složek a také k tomu použít vhodná zařízení. Prvním krokem je provedení modifikace montmorillonitu zvolenou organickou sloučeninou, který se v jednošnekovém nebo dvoušnekovém stroji smíchá s nízkomolekulárním typem maleinizovaného PP v tavenině. Díky tomuto kroku dojde k dalšímu oddálení vrstev montmorillonitu, protože dochází k vmezeření nízkomolekulárního polymeru do mezivrstev minerálu. Pak se při samotné kompondaci této připravené směsi a polypropylenu dosáhne vyššího stupně exfoliace. Tento postup je mnohem účinnější než když by byla provedena kompondace všech tří složek současně. Hodnocení úrovně exfoliace polymerního nanokompozitu se provádí technikou SEM, TEM, popř. AFM v kombinaci s XRD měřeními.

Aby došlo k rozpadu taktoidů montmorillonitu (částic plniva) a tím dosažení vyššího stupně rozdispergování, je nutno dodat systému energii k překonání vazebných sil mezi sítěmi montmorillonitu. Větší tření a smykové síly způsobují dosažení vyššího počtu částic, které by se svými rozměry blížily nanorozměrům. Jedním z činitelů ovlivňujících dosažení určitého stupně rozdispergování montmorillonitu je typ použitého kompondačního zařízení. Používají se jednošnekové nebo dvoušnekové stroje. Zvýšením počtu otáček šneku hnětacího stroje, popř. zvolením dvoušnekového hnětacího stroje namísto jednošnekového stroje lze docílit lepší kompondaci. (9,12,19,22,23)



Obr. 17. Mechanismus dispergace jílových částic v polymeru (30)

#### 3.3.1.1 Zařízení pro kompondaci

Pro homogenizaci polyolefinu se může používat mnoho druhů zařízení. Kompoundace lze provádět:

- mícháním na dvouválci
- mícháním v hnětacím stroji
- mícháním ve vytlačovacích strojích

Nejčastěji se však pro kompondaci nanokompozitu používají kontinuálně pracující hnětiče nebo vytlačovací stroje jednošnekové či dvoušnekové, které jsou schopny polymerní směs přímo převádět na granulát (ten se dá dále zpracovávat). (26,27,31)

### 3.4 Hodnocení nanokompozitu?

Po vystřízlivění vědců z počáteční euforie z možností, které slibovaly přinést nanokompozitní polymerní materiály se začaly studovat problémy, které s sebou příprava systémů polymer/jílové nanoplňivo přinesla. Jednou z nich byly výše zmíněné potíže při



přípravě nanokompozitů s polyolefinickou maticí, kdy bylo nutno řešit rozdílný charakter obou základních složek. Dalším problémem, který je řešen v poslední době, je otázka, jak vlastně hodnotit to, kdy je daný kompozitní systém v jakém stadiu procesu. Jak označit nějakým jednotným stylem, kdy jde o interkalaci, kdy o delaminaci a kdy bylo dosaženo exfoliace. Jednou z možností je definování soustavy hodnot vycházejících ze zvolených měření, kdy každému jednotlivému stadiu je přiřazena určitá sada s danou hodnotou. Toto hledisko bylo prezentováno S.Bourbigotem (40). Pro hodnocení a určení jednotlivých stadií použil srovnání faktoru  $f$ , vycházejícího z koncentrace nanoplňiva, hodnoty naměřené na hmotnostním spektrofotometru a faktoru  $\epsilon$ , založeného na výpočtu poměru domén  $s$  a bez nanoplňiva vypočítaného z TEM měření. Výsledkem jeho studia je vždy trojice čísel, příslušející danému stavu systému polymer/jíl. Omezením tohoto hodnocení může být fakt, že nebylo potvrzeno, zda toto platí pro všechny polymerní matrice a typy nanoplňiv obecně.

Přestože zmíněný systém nemá obecně platnou vypovídací hodnotu, může být vodítkem, kam zaměřit další výzkum v této oblasti. Dalším postupem může být studium polymerních nanokompozitů pomocí zkoumání závislosti jednotlivých podmínek kompoundačního procesu (otáčky šneku, doba míchání apod.) a např. koncentrace nanoplňiva a sledování, zda se daná závislost dá vyjádřit nějakou matematickou funkcí. Učinit počáteční kroky v tomto směru bylo jedním z cílů této diplomové práce. (40)

## 4 METODY PRO HODNOCENÍ VZORKŮ

### 4.1 Mikroskopie

Mikroskopické metody umožňují přímé zobrazení a analýzu morfologie polymerů. Těchto metod je možno úspěšně využít pro hodnocení krystalických útvarů u polymerů, obsahujících více než 20 % krystalické fáze. Vyznačují se obecně vysokou rozlišovací schopností, která umožňuje rozlišit detaily určité velikosti. Rozlišovací schopnost lidského oka lze zvětšit pomocí optických nebo elektronových mikroskopů. V současné době jsou používány dva typy mikroskopů: světelný a elektronový. (38)

#### 4.1.1 Světelná mikroskopie

Na přenos (tvorbu) obrazu se při světelném mikroskopu používá světelný paprsek s vlnovou délkou od 750 nm do 200 nm. Světelný mikroskop se skládá z optické a mechanické části. Optická část světelného mikroskopu se skládá z objektivu, okuláru a osvětlovacích zařízení. Objektiv a okulár jsou u současných mikroskopů tvořeny soustavou čoček, které jsou spojeny tak, aby byly korigovány tzv. optické vady. Objektiv vytváří převrácený reálný a zvětšený obraz. Funkcí okuláru je zvětšit tento obraz tak, aby byly bezpečně rozlišeny všechny detaily zobrazené objektivem. Celkové zvětšení mikroskopu lze vyjádřit jako součin zvětšení objektivu a zvětšení okuláru.

U světelného mikroskopu se pozoruje obraz zvětšený soustavami čoček ve viditelném procházejícím nebo odraženém světle. V případě světelného mikroskopu světlo přechází přes preparát, a nebo se odráží od jeho povrchu a vstupuje do objektivu pod velkým úhlem (přibližně 70°). Objektivem zvětšený obraz se dál zvětšuje projekční čočkou až nakonec vchází do zorného pole lidského oka (při přímém pozorování), a nebo se přemísť na matrici (při fotografování).

U prozařovacích technik musíme respektovat tloušťku preparátu. U prozařovací světelné mikroskopie je to uložení na podložním sklíčku a obvykle pod krycím sklem, tloušťka preparátu podle propustnosti, obvykle v jednotkách až maximálně několika málo desítkách mikrometrů. (38,32,33)

### 4.1.2 Elektronová mikroskopie

Elektronová mikroskopie je metoda založená na vlnových vlastnostech elektronů a je analogií klasické optické mikroskopie. Místo zdroje světla zde je elektronová tryska, optické čočky jsou nahrazeny zpravidla elektromagnetickými čočkami (cívkami). Narozdíl od optického však elektronový mikroskop musí pracovat ve vakuu - řádově  $10^{-5}$  Pa. Podle typu elektronového mikroskopu můžeme výsledný zvětšený obraz pozorovat okem (transmisní mikroskopy používají fluorescenční stínítko), případně ve většině případů se používá záznam na film či fotografickou desku nebo se snímá CCD kamerou. Posledně jmenovaný záznam umožňuje digitalizaci obrazu, jeho následnou úpravu a elegantní archivaci v počítači nebo na jiných záznamových médiích. Z vlnové povahy svazku elektronů vyplývá schopnost elektronových mikroskopů rozlišit detaily řádově v desetinách nm (TEM) až jednotkách nm (SEM). Hodnota teoretické rozlišovací meze při použití elektronového paprsku je  $10^{-11}$  m, což je přibližně o 4 řády lepší rozlišení než u světelného mikroskopu.

Jistou nevýhodou elektronmikroskopických metod (pokud nepoužíváme elektronové mikroskopy s volitelným vakuem) je nutnost speciální přípravy vzorku. Výsledkem musí být preparát odolný proti elektronům bombardujícím povrch. (32)

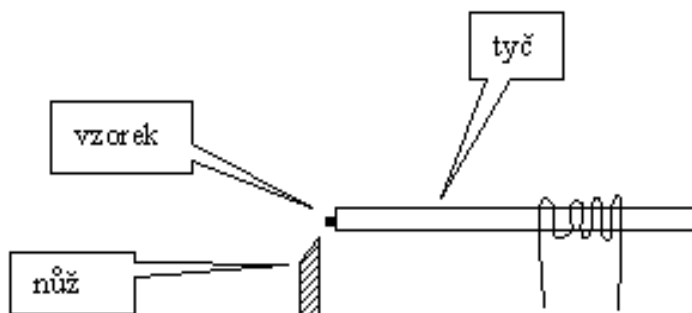
Elektronová mikroskopie je provozována v mnoha režimech, z nichž nejvýznamnější jsou SEM a TEM.

#### TEM

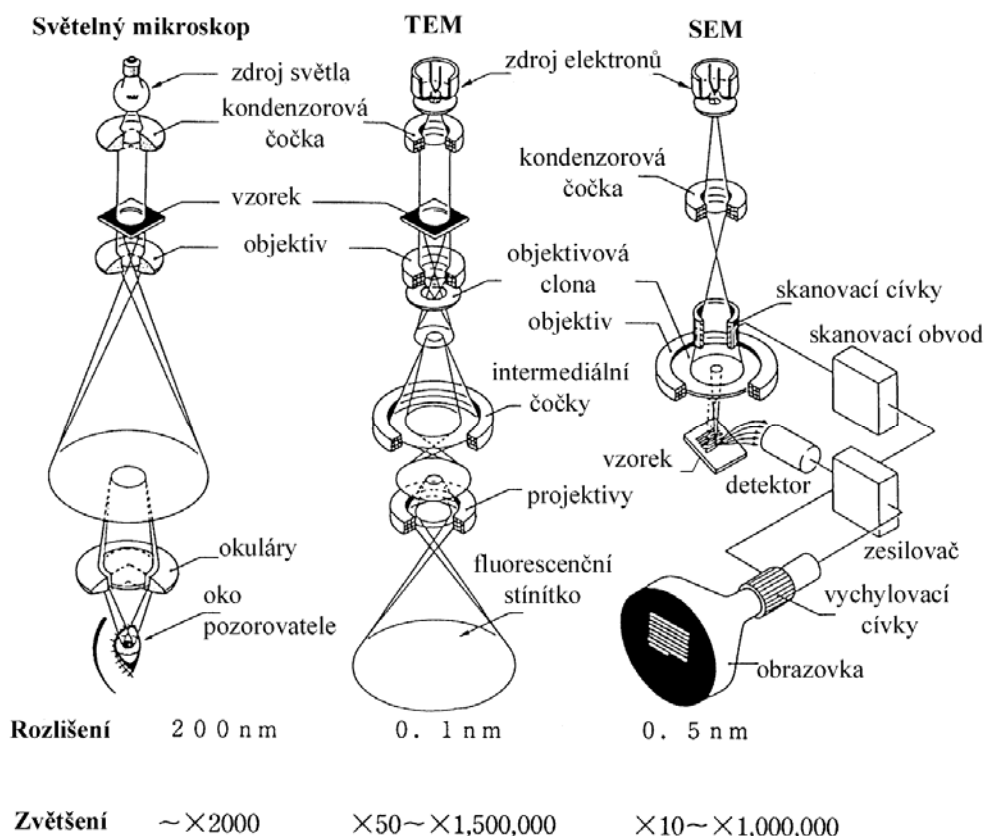
Transmisní elektronová mikroskopie (TEM), kdy se viditelný obraz vytváří na fluorescenčním stínítku svazkem elektronů, které prošly studovaným vzorkem, nebo které ve vzorku difraktovaly. Zdrojem proudu elektronů je kovová katoda, která po rozžhavení vysílá elektrony urychlované elektrickým polem o napětí 50 – 200 kV. Proud elektronů prochází tzv. elektronovou čočkou, kterou tvoří el. pole zvláštního kondenzátoru, nebo magnetické pole cívky. Tato elektronová čočka soustřeďuje elektrony na pozorovaný předmět (preparát). Vrstva preparátu musí být velmi tenká, přibližně 1  $\mu$ m, aby nepohlcovala elektrony. Proud elektronů pak prochází další elektronovou čočkou – objektivem a vytvoří první elektronový obraz. Část tohoto obrazu se elektronovou čočkou

– projektivem – znovu zvětší a výsledný obrazec se promítá buď na stínítko pokryté vrstvou luminoforu nebo se zachytí na fotografické desce či filmu. Tyto, a samozřejmě i další součásti elektronového mikroskopu jsou uloženy ve vzduchotěsné válcové nádobě, z níž je vyčerpán vzduch, aby se proud elektronů nezeslaboval. (32,33,35)

K přípravě vzorků pro transmisní elektronový mikroskop se používá několik metod mezi které patří metoda obtisků (replik), kde povrch silnější než 10 - 50 nm se pokrývá replikou. To může být např. roztok celulózy, který se nakápně na pozorovaný povrch a nechá se roztéct. Po zaschnutí repliku sejmeme a pozorujeme. Další metodou je příprava ultratenkých řezů, kde se používá zařízení zvané ultramikrotom. Obsahuje fixní skleněný nůž a masivní ocelovou tyč, na níž je upevněn vzorek. Tyč se otáčí a je ohřívána průchodem proudu, čímž dojde k jejímu prodloužení a uříznutí části vzorku- viz. Obr.18. Třetí metodou je elektrochemické leptání, kde vzorek (cca 100 $\mu$ m) je elektrochemicky leptán nebo iontově poprašován. V místě, kde se vzorek proleptá jej pozorujeme. (32,33,35)



Obr. 18. Ultramikrotom (35)



Obr. 19. Porovnání konstrukce světelného mikroskopu, transmisního a skanovacího elektronového mikroskopu (33)

## 4.2 RTG

Rentgenové záření nazývané také paprsky X objevil v roce 1895 německý fyzik Wilhelm Conrad Rentgen (1845 - 1923). Při studiu výbojů v plynech zjistil, že při dopadu elektronů urychlených elektrickým polem na kovovou anodu vzniká záření, které proniká i neprůhlednými předměty. Vlnová délka rentgenového záření určuje jeho základní vlastnosti: schopnost pronikat látkami, působit na fotografickou emulzi, vyvolat ionizaci látky, kterou záření prochází. Čím kratší je délka rentgenového záření, tím lépe záření proniká látkami. Za tento svůj objev obdržel v roce 1901 v historii první Nobelovu cenu za fyziku.

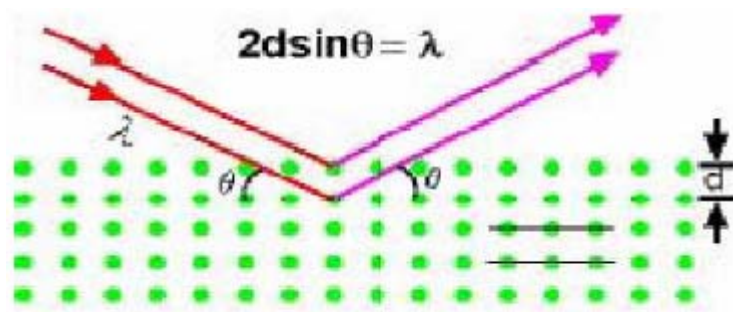
Nejrozšířenějším zdrojem rentgenového záření, které se používá ve strukturní analýze, je speciálně vyčerpaná trubice nazývaná rentgenová lampa. Elektrony emitované ze žhavené katody jsou urychlovány v elektrickém poli mezi katodou a anodou. Po dopadu rychle se pohybujících elektronů na anodu dochází ke vzniku rentgenového záření. Podle způsobu vzniku rozlišujeme záření spojitě (brzděné) a záření charakteristické. Elektrony při každé interakci s atomy anody ztrácejí část své kinetické energie, kterou získaly pohybem mezi oběma elektrodami. Ztracená energie se přemění na rentgenové záření. Protože energie ztracená při srážkách je různě veliká, bude v rentgenovém záření zastoupena celá škála vlnových délek od určité minimální hodnoty  $\lambda_{\min}$  po maximální  $\lambda_{\max}$ . Proto je nazýváno spojitě.

Jestliže energie dopadajícího elektronu  $E=eU$  je dostatečně veliká, při interakci s atomem anody vyrazí z vnitřní elektronové hladiny atomu elektron. Prázdné místo obsadí elektron s vyšší energií z hladiny vzdálenější od jádra. Délka vlny  $\lambda$  rentgenového záření, které se při přechodu vyzáří, je určena rozdílem energií obou hladin. Protože tato vlnová délka je charakteristická pro materiál anody, nazývá se vzniklé záření charakteristické.

Rentgenové paprsky jsou elektromagnetické záření, jehož vlnové délky leží v intervalu  $10^{-8}$  až  $10^{-12}$  m. Obor vlnových délek řádu  $10^{-10}$  m odpovídá vzdálenostem atomů v krystalech a při dopadu takového záření na krystalickou látku bude docházet k difrakci stejně jako při dopadu světla na rytou mřížku. (36)

Podle názoru Bragga je možné chápat difrakci i jako odraz RTG paprsků na rovinách krystalové mřížky. Tento pohled na difrakci je možné interpretovat následujícím způsobem: Monochromatický paprsek RTG záření s vlnovou délkou  $\lambda$  dopadá na rovnoběžný sled strukturních rovin (hkl) pod úhlem  $\theta$ . Po dopadu na tyto roviny se paprsek rozdělí do dvou směrů. Jednak pokračuje ve směru primárního RTG paprsku a jednak postupuje pod úhlem  $2\theta$ . Uvažované roviny hkl tento úhel rozdělují na dvě poloviny, takže celý děj je podobný odrazu. Úhel dopadu RTG l paprsků na strukturní rovinu se rovná úhlu odrazu. Jde však o odraz selektivní, vyplývající z nutnosti vzájemného fázového souladu difraktovaných (odražených) vln. Jak mají být paprsky ve fázi, musí se jejich dráhový

rozdíl rovnat celistvému násobku vlnové délky použitého záření. Je zřejmé, že dráhový rozdíl mezi oběma paprsky odpovídá vztahu, což je patrné z obr. 20. (37)



Obr. 20. Difrakce na mřížce (3)

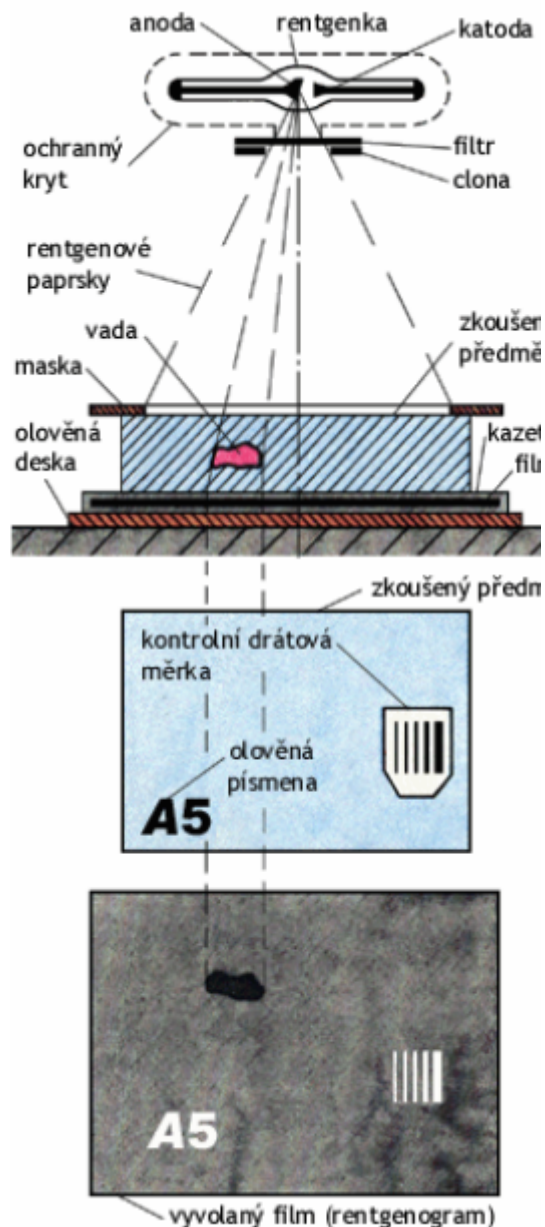
### Braggova rovnice:

$$n \lambda = 2 d_{hkl} \sin \theta \quad (2)$$

Přítom  $n$  představuje celé číslo reprezentující násobek vlnové délky,  $\lambda$  je vlnová délka použitého RTG záření,  $d$  je mezivinná vzdálenost a  $\theta$  je úhel dopadu RTG paprsků na strukturální rovinu.

V minulosti se na registraci difrakčních diagramů polykrystalických látek používali fotografické techniky, ale v současnosti se tyto praktiky nepoužívají a nebo jen ve velmi ojedinělých případech. Přístroj, který nahrazuje klasické komory na film se nazývá RTG difraktograf.

Výstupem RTG difrakční analýzy jsou záznamy kvant difraktovaného RTG záření. Záznamy jsou nejčastěji ve formě zápisu na kalibrovaný papír, kde se difrakční maxima projevují jako píky s různou výškou a tvarem, a nebo ve formě digitálního záznamu do počítače, který umožňuje lepší následné zpracování difrakčních záznamů některým z programů, které jsou v současnosti poměrně lehce dostupné. (37)



Obr. 21. Princip zkoušky rentgenovými paprsky (3)

### 4.3 DSC

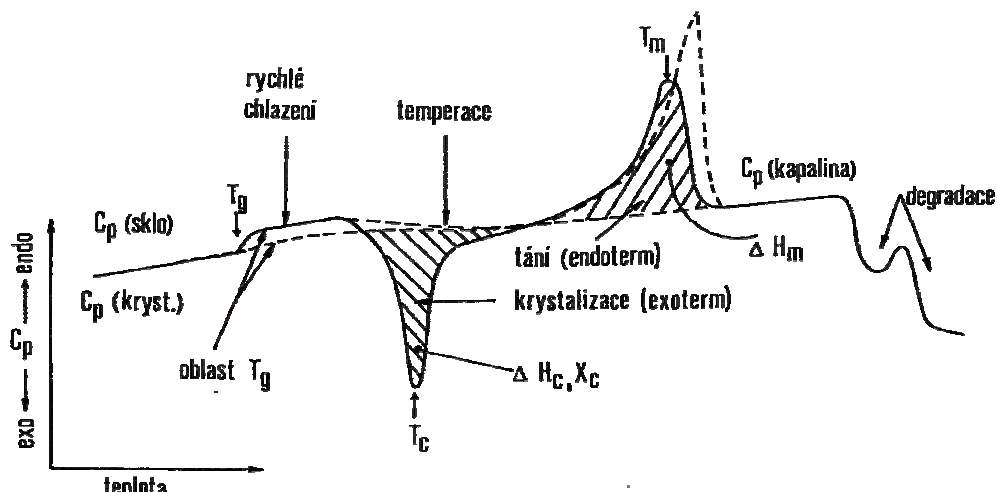
Entalpická termická analýza je také někdy nazývána jako obrácená DTA. Je založena na měření energie (elektrického příkonu) potřebného k udržování stejné teploty srovnávaného i srovnávacího vzorku. Měří se takto přímo entalpie přeměn probíhajících v zahřívaném vzorku s přesností kolem 1%. Přístroje pro DSC patří k nejdokonalejším, ale také i nejdražším přístrojům používaným v termické analýze.



Měřicí zařízení obsahuje 2 nádoby, kde jedna nádoba obsahuje vzorek druhá inertní referenční materiál (např.  $\alpha$  alumina). Referenční materiál nevykazuje fázovou změnu v rozmezí sledovaných teplot. Nádoby se zahřívají nastavenou rychlostí (většinou v intervalu 0,1 až 40 K/min), teplota obou vzorků rovnoměrně vzrůstá. Pokud analyzovaný vzorek podléhá fázové přeměně, dochází k absorpci nebo uvolnění energie. Vzorky se zahřívají na stejnou teplotu dodáváním rozdílného množství tepla  $\Delta H$  (max. citlivost 35  $\mu\text{W}$ ). Zaznamenává se změna entalpie  $\Delta H$  v závislosti na teplotě. Kalibrace teploty se provádí podle teploty tání  $T_m$  vysoce čistých materiálů (In, Sn). Kalibrace tepelného toku se provádí cyklem se vzorkem a prázdnou nádobkou. Vzorky ve formě fólií, desek, granulí, prášku, kapalné (hm. 1 - 5 mg) se vkládají do nádoby nejčastěji z Al, Au, Ag, Pt, nerez ocel (hmotnost 10 - 300 mg). Materiálu volíme v závislosti na teplotě použití, materiál nádoby nesmí reagovat se vzorkem, nádoby bývají otevřené nebo hermeticky uzavřené (kapaliny, gely ...).

DSC patří mezi velmi využívané metody, neboť většina fyzikálních procesů je doprovázena dostatečnou změnou tepelné kapacity nebo tepelného obsahu, která je vhodná pro detekci, pakliže se analýzy provádějí dostatečně rychle. Metoda DSC se nejvíce uplatňuje při studiu fázových přeměn zejména polymerů.

- určení měrného tepla  $C_p$
- stanovení teploty skelného přechodu  $T_g$
- určení krystalinity  $X_c$ , tepla krystalizace  $\Delta H_f$  a rychlosti krystalizace
- určení teploty tání  $T_m$ , tepla tání  $\Delta H_m$  a stability krystalů
- sledování kinetiky termické a oxidační degradace
- studium kinetiky polymerace



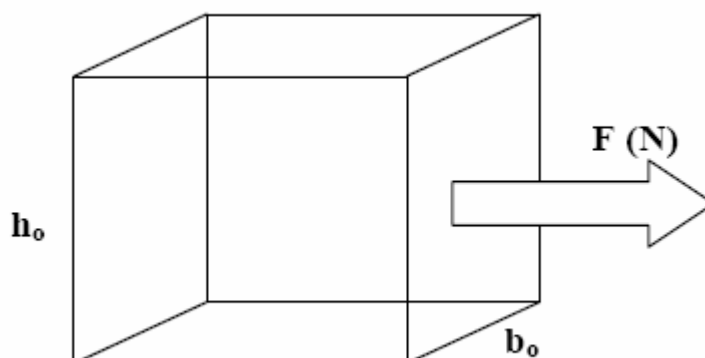
Obr. 22. Křivka z DSC záznamu (38)

Výsledkem měření je křivka závislosti změny entalpie  $\Delta H$  v závislosti na teplotě (Obr.22). Výsledky měření jsou výrazně ovlivněny tepelnou historií vzorků. Výška základní čáry závisí na rychlosti ohřevu. Při měřeních je plocha píků úměrná změně entalpie, posunutí nulové linie je vázáno na změnu tepelné kapacity (popř. hmotnosti) vzorku. (38,39)

#### 4.4 Tahová zkouška

Jednou z nejdůležitějších zkoušek materiálu hodnotících jeho pevnost je tahová zkouška. Při zkoušce tahem je materiál namáhán silou tak, že dojde k jeho porušení. Tahovou zkouškou se hodnotí pevnost materiálu. Na zkušební tělesa působí stále se zvyšující síla a až po určité deformaci dojde k přetržení – destrukci materiálu. Poněvadž průřez tělesa se při zkoušce stále mění, je zjišťování skutečného napětí obtížné. V praxi se obvykle pracuje s takzvaným smluvním napětím, což je síla vztažená na počáteční průřez zkušební tělesa. Pevnost v tahu je vyjadřována napětím potřebným k přetržení hmoty. (39)

Deformaci tahem lze znázornit na hranolu v pravoúhlých souřadnicích, jehož původní průřez  $A_0$  je dán součinem šířky  $b_0$  a výšky  $h_0$ .



Obr. 23. Těleso před deformací (3)

Na plochu  $A_0$  působí napětí:

$$\sigma = F / A_0 \quad (\text{MPa}) \quad (3)$$

hnanol se začne deformovat a měnit i původní rozměry až do okamžiku, kdy se dosáhne rovnováhy mezi deformací a působícím napětím. Je-li potřeba těleso dále deformovat, je nutno zvýšit napětí až na hranici, kdy se těleso přetrhne. S prodloužením tělesa se mění jeho původní délka  $l_0$  na  $l$ , délková změna je nazývána:

Poměrné prodloužení:

$$\varepsilon = l - l_0 / l_0 = \Delta l / l_0 \quad (4)$$

Z hlediska deformačního chování je třeba znát změnu délky tělesa během namáhání, až do přetržení. Mezní hodnota deformace – protažení při přetržení (tažnost) – je důležitou veličinou a je definována:

$$\varepsilon_t = (l_t - l_0 / l_0) \cdot 100 \quad (5)$$

kde  $l_t$  je délka tělíska při přetržení.

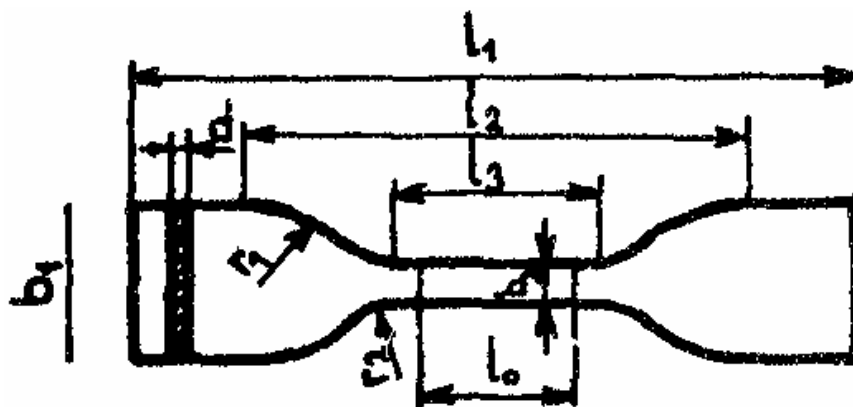
V oblasti malých deformací je poměr mezi napětím a deformací u ideálně elastického materiálu vyjádřen Hookovým zákonem:

$$\sigma = E \cdot \varepsilon \quad (6)$$

kde  $E$  je Youngův modul.

Youngův modul je mírou tuhosti pružných materiálů, tvarové stálosti a odolnosti vůči napětí.

Pro tahovou zkoušku se nejčastěji používají zkušební tělíska ve tvaru oboustranné lopatky viz. obrázek 24 .



Obr. 24. Zkušební tělíska pro tahovou zkoušku (39)

## 5 STANOVENÍ CÍLŮ DIPLOMOVÉ PRÁCE

- hodnocení možnosti použití daného typu průmyslového nanoplňiva v PP polymerní matrici
- hodnocení vlivu koncentrace použitého nanoplňiva
- hodnocení vlivu míchacích podmínek na dosaženou exfoliaci nanokompozitů a vlastnosti nanokompozitů
- hodnocení exfoliace plniva v polymerní matrici pomocí TEM, RTG
- hodnocení mechanických vlastností připravených nanokompozitů pomocí DMA a tahové zkoušky
- studium možnosti kvantitativního popisu procesu kompondace a výsledných vlastností

## 6 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

### 6.1 Příprava vzorku

#### 6.1.1 Použitý materiál

Pro přípravu vzorků jsme si zvolili materiál s polypropylenovou maticí plněnou komerčně užívaným jílovým plnivem Dellite 72T, 67G (organicky upraveným montmorillonitem), kde jako kompatibilizátor jsme použili maleinizovaný polypropylen PPMa.

#### **Polypropylén PP: Mosten GB 003**

*Výrobce:* Chemopetrol Litvínov

Polypropylén Mosten GB 003 je homopolymer se střední distribucí molekulových hmotností pro víceúčelové použití. Je vhodný pro vstřikování, pro výrobu tkacích pásků, provazů, motouzů, pro výrobu folií pro následné tvarování. Je vhodný též pro vstřikování technických dílů, hraček a sortimentu domácích potřeb.

Tabulka III. Vlastnosti Mosten GB 003

Vlastnost	Jednotka	Typická hodnota	Zkušební metoda
INDEX TOKU TAVENINY (230/ 2,16 )	g/10 min	3,2	ISO 1133
HUSTOTA	kg/m <sup>3</sup>	907	ISO 1183
NAPĚTÍ NA MEZI KLUZU	MPa	34	ISO 527
CELKOVÁ TAŽNOST	%	200	ISO 527
OHYBOVÝ MODUL	MPa	1600	ISO 178
VRUBOVÁ HOUŽEVNATOST CHARPY 23°C	kJ/m <sup>2</sup>	5	ISO 179
VRUBOVÁ HOUŽEVNATOST CHARPY -20°C	kJ/m <sup>2</sup>	-	ISO 179
TEPLOTA MĚKNUTÍ DLE VICATA	°C	157	ISO 306
TVRDOTA SHORE D	-	65	ISO 868

#### **Maleinizovaný polypropylen PPMa:**

Pro zlepšení mísitelnosti jednotlivých složek byl přidán maleinizovaný polypropylen (PPMa) EXXELOR PO 1015, KO 1909201 1 3.

**Plnivo**

Nanokompozity byly připraveny s použitím komerčních průmyslových plniv **DELLITE**® **72T**, **DELLITE**® **67G** od firmy Laviosa Chemica Mineraria S.p.A.

Tabulka IV. Vlastností **DELLITE**® **72T**, **67G**

<b>Vlastnost</b>	<b>DELLITE</b> ® <b>72T</b>	<b>DELLITE</b> ® <b>67G</b>
<b>Barva</b>	<b>Bílá</b>	<b>Bílá</b>
<b>Vlhkost (max.) [%]</b>	<b>3</b>	<b>3</b>
<b>Úbytek váhy po žihání [%]</b>	<b>37 – 41</b>	<b>43 – 48</b>
<b>Velikost částice (suchý) [μm]</b>	<b>7 – 9</b>	<b>7 – 9</b>
<b>Velikost částice po rozptýlení [nm]</b>	<b>1 x 500</b>	<b>1 x 500</b>
<b>Modifikátor:</b>	<b>ditallowdimethylammonium Ion</b>	<b>ditallowdimethylammonium Ion</b>
<b>Měrná hmotnost [g/cc]</b>	<b>1,7</b>	<b>1,7</b>
<b>Objemová hmotnost [g/cc]</b>	<b>0,45</b>	<b>0,45</b>

**Uváděné výhody DELLITE ® 72T, 67G:**

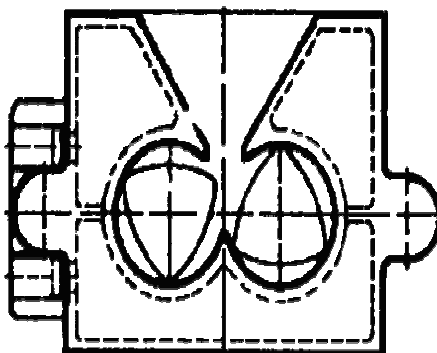
- barierové vlastnosti pro O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> a vodní páru
- tepelná stálost
- tuhost
- chemická odolnost
- váhové zmenšení
- kontrola reologie
- UV přenos
- samozhášecí a antidegradační přísada

**6.1.2 Příprava směsí****Míchání směsí**

Směsi PP a PPMa s Dellite 67G, 72T byly míchány na laboratorním hnětiči Brabender. Hlavní funkční částí stroje byly dvě pracovní hnětadla. Prostor v hnětací komoře byl vyhříván topnými pásy. Uvnitř se nacházela hnětadla, která se otáčela a tím materiál homogenizovala. Homogenizovaná hmota byla vybírána z hnětací komory po rozebrání hnětiče mosaznou špachtlí, kde materiál byl ukládán na fólii z PET a poté rozlisován válečkem na vhodný tvar pro následné rozdrčení. Získaný materiál ve formě drti jsme lisovali ve dvou stupních za účelem získání destičky vhodné pro vyseknutí vzorků pro mechanické a jiné zkoušky. Každá připravená směs obsahovala polypropylen, příslušné nanoplňivo a maleinovaný polypropylen (PPMa). Byly připraveny směsi o koncentraci 2,4,6 a 10 hm. % nanoplňiva.

Směsi byly připraveny při různých podmínkách, kde jako proměnnou veličinu jsme zvolili míchací čas a otáčky, při kterých byla směs homogenizována. Směsi byly míchány při 40, 60 a 80 otáčkách za minutu po dobu 10, 20, 30, 40 minut, kde s cílem dosáhnout tak v tavenině polymerní matrice rozdílné úrovně exfoliace jílových částic. Teplota v hnětací komoře byla nastavena na 220 °C.





Obr. 25. Průřez laboratorního  
hnětiče

Tabulka V. Složení směsí

	<b>Složení PP+PPMa+ DELLITE</b>	<b>Navážka ( g )</b>
<b>1</b>	<b>PP+PPMa+2% 72T</b>	<b>40+4+0,8</b>
<b>2</b>	<b>PP+PPMa+4% 72T</b>	<b>40+4+1,6</b>
<b>3</b>	<b>PP+PPMa+6% 72T</b>	<b>40+4+2,4</b>
<b>4</b>	<b>PP+PPMa+10% 72T</b>	<b>40+4+4</b>
<b>5</b>	<b>PP+PPMa+2% 67G</b>	<b>40+4+0,8</b>
<b>6</b>	<b>PP+PPMa+4% 67G</b>	<b>40+4+1,6</b>
<b>7</b>	<b>PP+PPMa+6% 67G</b>	<b>40+4+2,4</b>
<b>8</b>	<b>PP+PPMa+10% 67G</b>	<b>40+4+4</b>

### **Lisování**

Pro účely dalšího měření byly připravené směsi použity na vylisování destiček. Lisování bylo provedeno na mechanickém lisu a chlazení na lisu hydraulickém. Při lisování byly použity dvě kovové destičky a rámeček o rozměrech 12,5 cm x 12,5 cm o tloušťce 1 mm. Podmínky lisování jsou uvedeny v tab. VI.

Tabulka VI. Podmínky lisování

<b>Operace</b>	<b>Čas (min)</b>	<b>Teplota (°C)</b>
Úprava formy	0,5	
Plnění formy	1	
Uzavření formy	0,5	
Prohřev	7	220
Zalisování	2	220
Chlazení	7	20 - 60
Otevření formy	0,5	
Vyjmutí výlisku (destičky)	0,5	

### **Vysekávání**

Pro měření tahových zkoušek byly zkušební vzorky vysekány na vysekávacím stroji pomocí vysekávacího nože tvaru oboustranné lopatky. Tělíska byla vyseknuta z vylisovaných destiček. Pro každou směs bylo připraveno 10 tělísek. Ze zbytků destiček se připravily vzorky pro mikroskopii (LM a TEM), DSC, a RTG zkoušky.

## 7 DISKUZE VÝSLEDKŮ

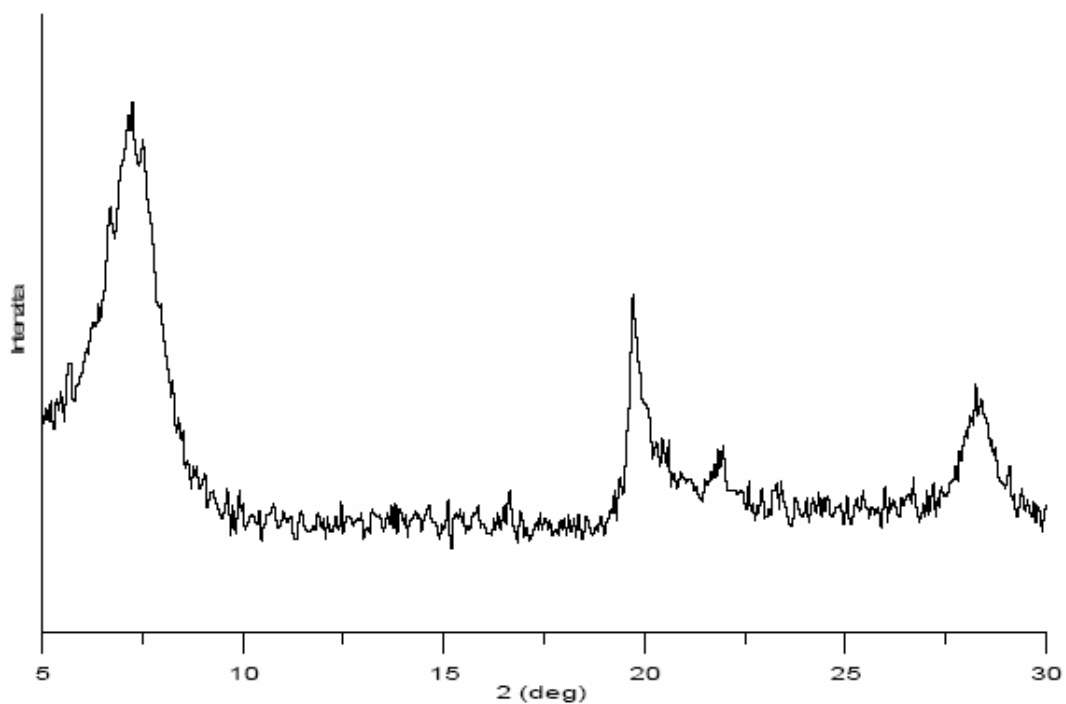
### 7.1 Hodnocení připravených vzorků

Hodnocení připravených vzorků bylo prováděno za pomoci RTG analýzy, mikroskopie (světelné LM a TEM), DSC a tahové zkoušky.

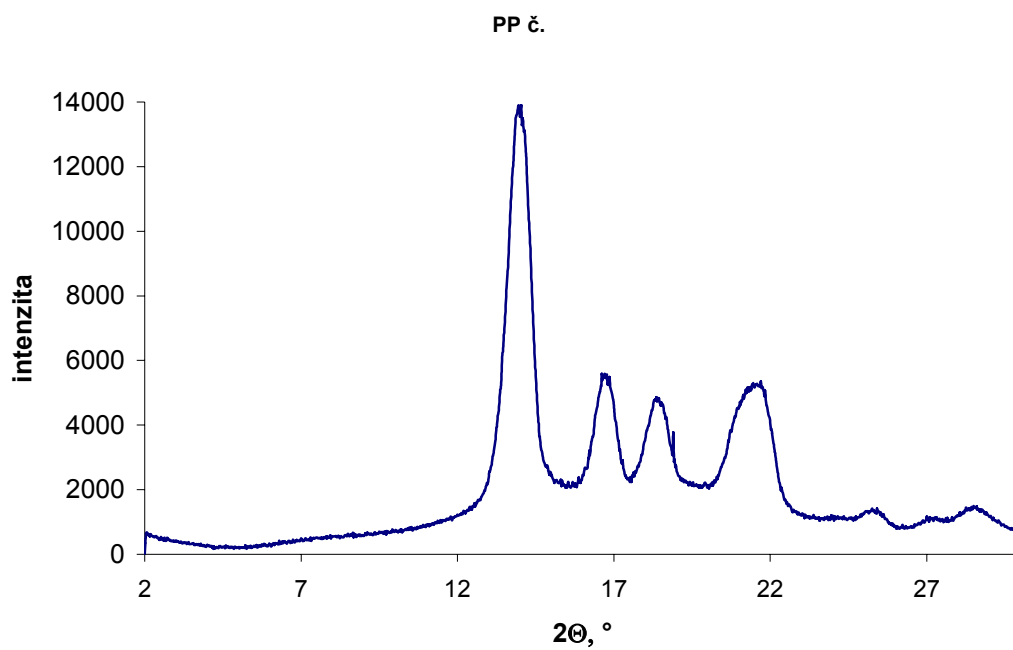
#### 7.1.1 Rentgenová difrakční analýza

Rentgenová difrakční analýza byla prováděna na FT UTB Zlín na difraktometru URD 6. RTG hodnocení námi připravených polymerních nanokompozitů bylo naměřeno v reflexním módu v rozmezí od 3 do 30° 2 $\theta$  s krokem 0,05 s a výdrží 5 s.

Cílem této práce bylo zkusit nalézt hodnocení stavu interkalace/exfoliace za pomoci proměnných míchacích podmínek a ohodnotit její vliv na mech. vlastnosti dostupnými metodami. Rentgenová difrakční analýza nám podává nepřímé informace o morfologii námi připravených nanokompozitů. Na následujícím grafu je uveden RTG záznam čistého montmorillonitu. Zde je charakteristický pík v oblasti okolo 7°. Mezi vrstevní vzdálenost je přibližně 1,25 nm. Na obr. 26 je RTG záznam čistého MMT.

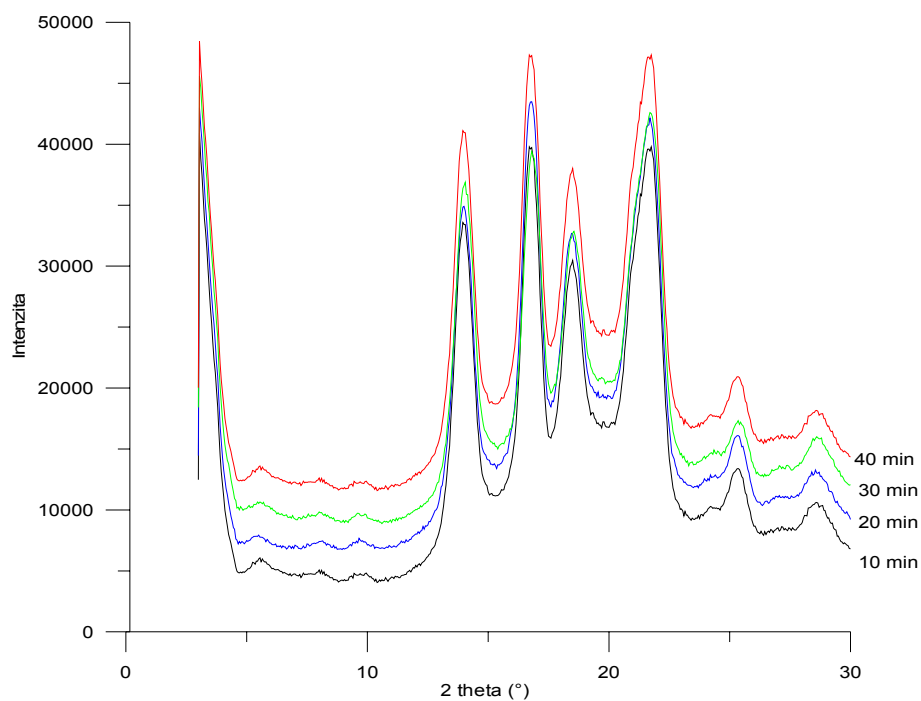
**Grafy záznamu RTG:**

Obr. 26. RTG záznam čistého MMT (Cloisite® Na+)



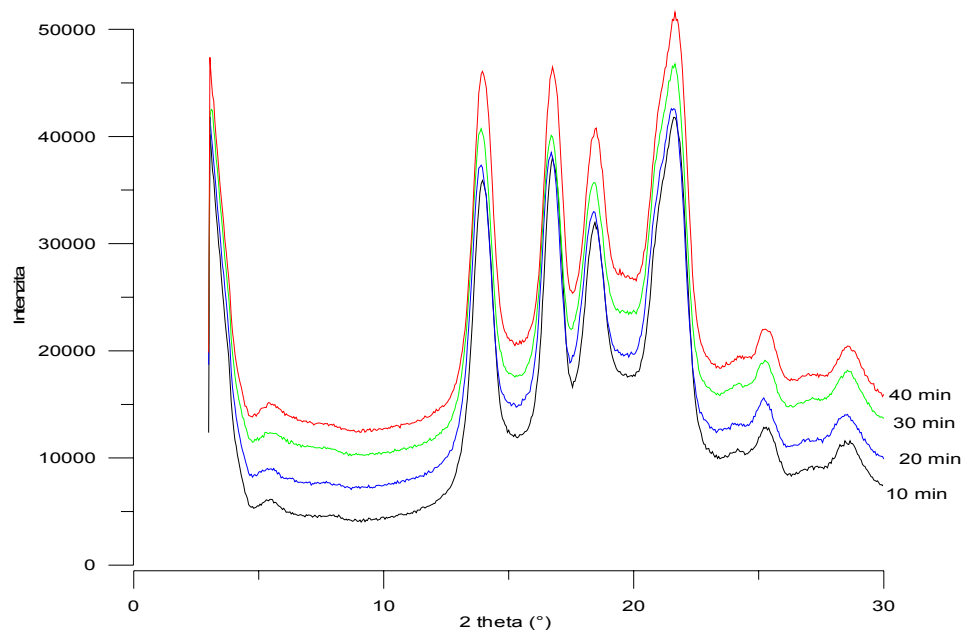
Obr. 27. RTG záznam čistého PP

RTG záznamy vzorku ( PP+PPMa+ 2% Dellite 67G, 40ot)



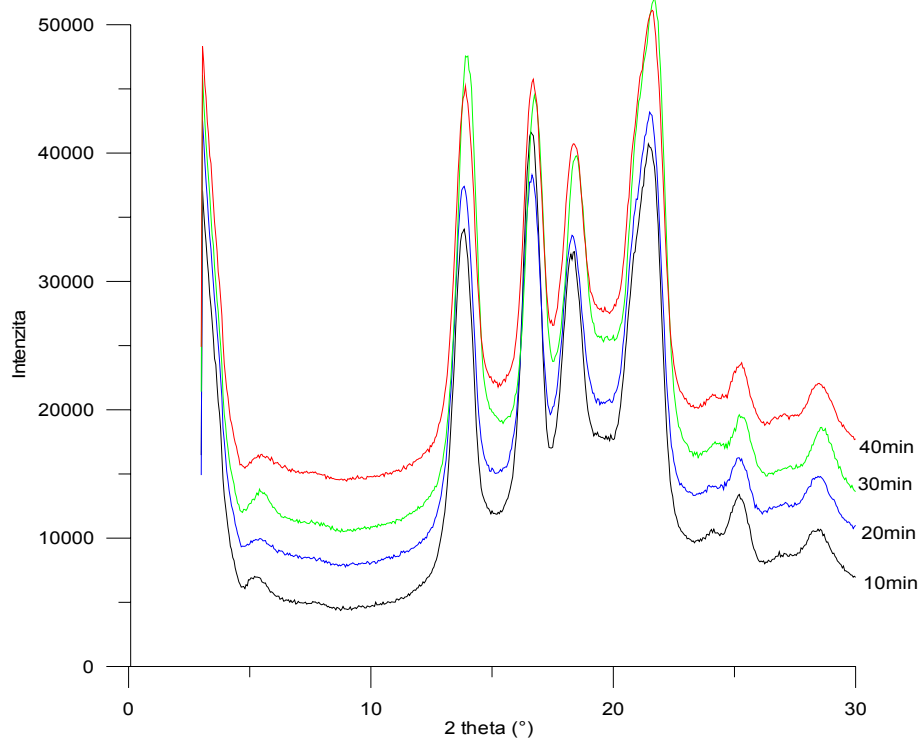
Obr. 28. RTG záznamy vzorků PP+PPMa+ 2%Dellite, 40ot

RTG záznamy vzorku (PP+PPMa+2% Dellite 67G, 60ot)



Obr. 29. RTG záznamy PP+PPMa+2% Dellite 67G mícháno při 60ot.

RTG záznamy vzorku (2% Dellite 67G, 80ot)



Obr. 30. RTG záznamy PP+PPMa+ 2%Dellite 67G, 80ot

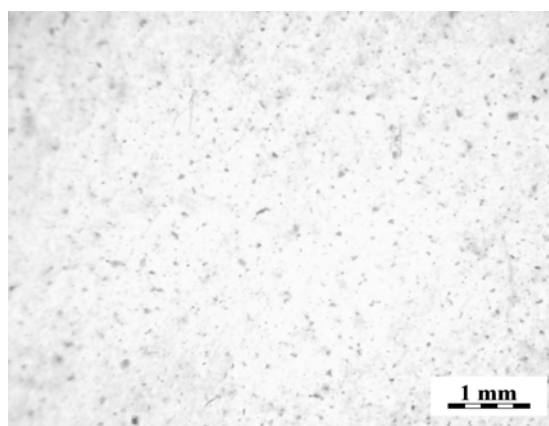
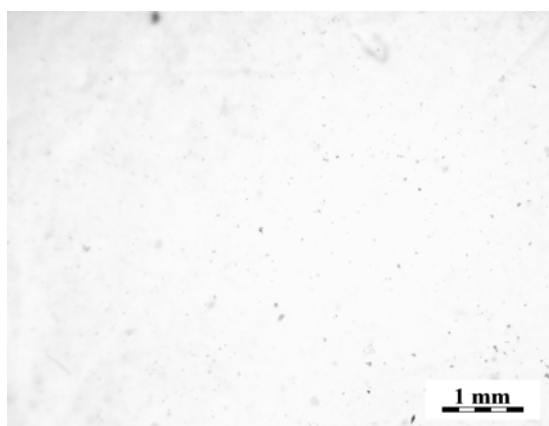
Na dalších obrázcích (obr.28, 29, 30 ) jsou zaznamenány RTG spektra směsí PP s 2 % podílem plniva (Dellite 67G) připravených za rozdílných podmínek (otáčky, čas). V oblasti hodnot kolem  $2\theta$  13° až 23° vidíme píky charakteristické pro PP. Píky v oblasti okolo 6° nám v souvislosti s RTG čistých interkalátů indikují přítomnost nerozpadlých aglomerátů MMT. Tyto píky vykazují náznak více řádů u řady míchané při 40 ot., kdežto u obou vyšších už tyto řády nebyly zaznamenány. Přesto ani křivky RTG záznamů u vyšších otáček nejsou zcela rovné (viz srovnání s čistým PP, obr. 27). Z pozorování RTG by bylo možno tedy vyslovit domněnku, že lepší dispergace destiček montmorillonitu nezávisí na čase míchání, ale vypadá to, že může být ovlivněna otáčkami při míchání.

### 7.1.2 Světelná mikroskopie

Světelná mikroskopie byla provedena na ÚMCH v Praze. Jako vzorky byly vzaty celé desky (tloušťka cca 1 mm) v proslém světle. Snímky byly nasnímány pomocí stereomikroskopu SMZ-2T (Nikon), zaznamenáváno digitální kamerou DXM 1200 (Nikon).

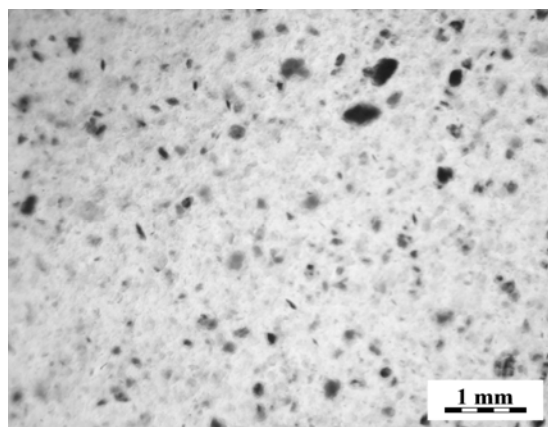
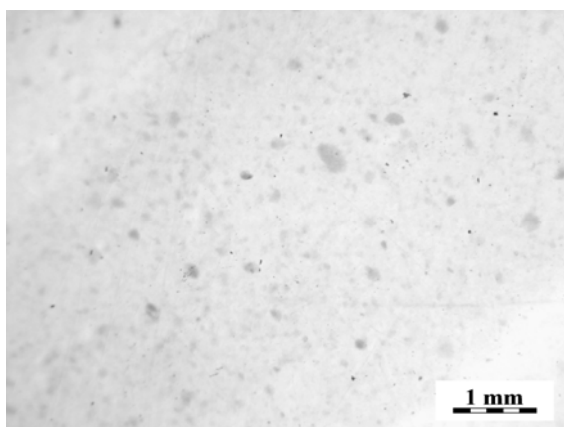
Světelná mikroskopie se vyznačuje obecně vysokou rozlišovací schopností, která umožňuje rozlišit detaily určité velikosti. Umožňuje přímé zobrazení a analýzu morfologie polymerů. Poskytuje užitečné informace nejen o dvojlomu krystalických polymerů a indexu lomu, ale

také o stupni orientace, o sférolitické struktuře a způsobu uspořádání krystalů ve sférolitech. Dále umožňuje sledovat kinetiku růstu sférolitů a jejich rozměry. Těmito metodami lze také hodnotit kvalitu dispergace plniva v polymerní matici.



Obr. 31. LM snímek (2% 67G 80ot 30min)      Obr. 32. LM snímek (2%67G 40ot 10min)

Na obr.31 a 32 jsou zaznamenány snímky směsi PP+PPMa připravenými s 2 % plniva D 67G při rozdílných podmínkách míchání. Konkrétně na levém snímku (obr. 31 ) je směs míchaná při 80 ot/min po dobu 40 minut. Je zde vidět, že homogenizace polymeru s nanoplivem není úplně dokonalá, ale lze říci, že je lepší než v případě směsi míchané při 40 ot/min a 10min (obr. 32). V obou případech jsou ale stále znát částičky nanopliva. Nelze říct, že kompondace byla 100% úspěšná. Tuto skutečnost nám potvrzují výsledky získané z RTG měření (viz. kapitola 7.1.1 obr.28-30)

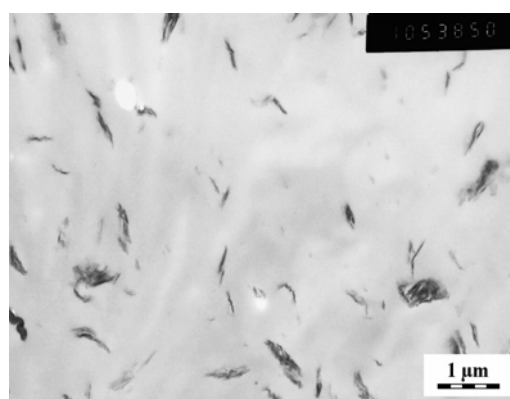
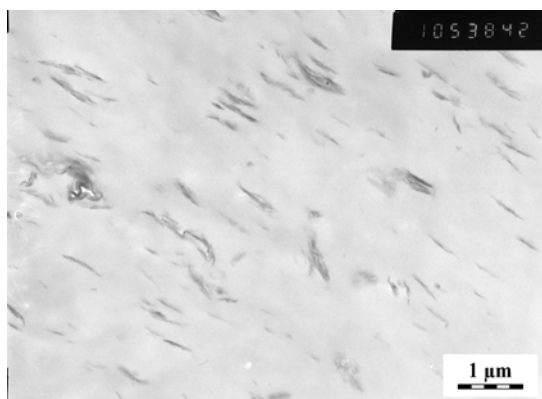


Obr. 33. LM snímek (2% 67G 60ot 20min)      Obr. 34. LM snímek (10% 67G 60ot 20min)

Na snímcích (obr.33) a (obr.34) jsou směsi s rozdílnou koncentrací plniva (2 a 10%) připravené při stejných podmínkách (60ot, 20min). Ze snímku je viditelný rozdíl úrovně dispergace plniva v polymerní matrici. U směsi plněných 10 procenty plniva jsou patrné shluky (aglomeráty) plniva o velikosti řádově desítek až stovek mikrometrů. Z toho lze usoudit, že při vyšším plnění se bude plnivo v polymerní matrici hůře dispergovat a bude se chovat jako mikroplnivo.

### 7.1.3 Transmisní elektronová mikroskopie

Transmisní elektronová mikroskopie byla provedena na ÚMCH v Praze. Jako vzorky byly použity ultratenké řezy, které byly připraveny na speciálním řezacím zařízení ultracryomikrotomu LEICA ULTRACUT UCT při teplotě  $-110^{\circ}\text{C}$ . TEM byla provedena na zařízení JEM 200CX (JEOL) při 100 kV. Vzniklé snímky byly digitalizovány pomocí počítačem kontrolované digitální kamery DXM1200 (NIKON).

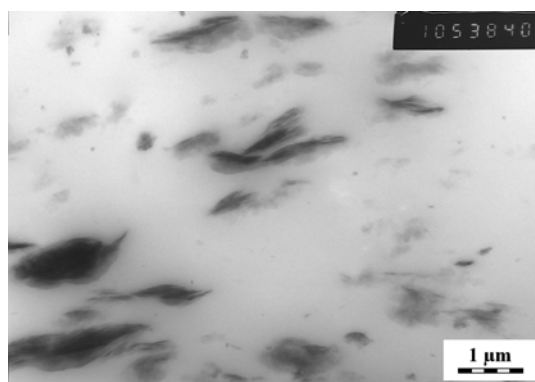
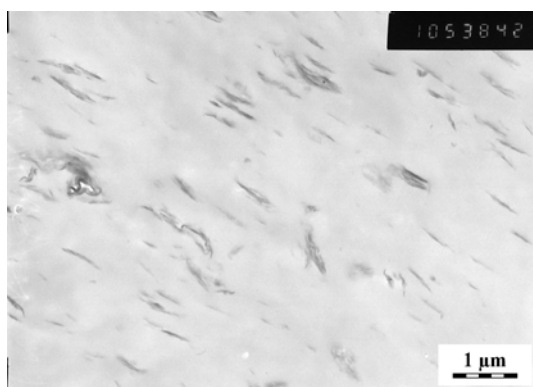




Obr. 35. TEM snímek (2% 67G 80ot 30min)

Obr. 36. TEM snímek (2%67G 40ot 10min)

Na snímcích TEM ( Obr. 35, obr. 36) lze pozorovat rozdíl mezi velikostí i dispergací částic nanoplňiva u vzorku míchaného delší čas (30min) při vyšších otáčkách (80ot) a směsi míchané kratší čas (10min) při nižších otáčkách (40ot), kde u směsi 2% D 67G jsou částice plniva menší a distribuce lepší. Ze snímku lze tedy usoudit, že vyšší smykové síly a delší míchací čas vedou k lepší interkalace/exfoliaci plniva v polymerní matici, což je poněkud odlišný výsledek od pozorování RTG záznamů. Přesto ani v jednom případě nemůžeme říci, že došlo k dokonalé exfoliaci plniva.



Obr. 37. TEM snímek (2% 67G 60ot 20min)

Obr. 38. TEM snímek (10% 67G 60ot 20min)

Pokud bychom srovnali vliv koncentrace nanoplňiva na interkalaci/exfoliaci plniva v polymerní matici je patrný ze snímků prezentovaných na obr. (37, 38), kde při nižším plnění se plnivo vyskytuje v menších aglomerátech než u plnění vyššího. Z toho plyne, že lépe se disperguje v polymeru plnivo při nižším plnění, což lze očekávat z logiky věci. Výsledky z TEM nám potvrdily výsledky pořízené ze světelné mikroskopie.

#### 7.1.4 Tahová zkouška

Připravené vzorky polymerních směsí byly testovány na zařízení Instron 8871 a to v souladu s normou ČSN EN ISO 527-3. Zkoušky probíhaly za pokojové teploty. Zkušebními vzorky byly oboustranné lopatky, které byly vysekávány z vylisovaných destiček. Rychlost posuvu čelistí byla nastavena na hodnotu 50 mm/min a pracovní délka

zkušebního tělíska byla 34 mm. Zkouška byla prováděna až do přetržení zkušebních tělísek a pro každou směs bylo provedeno 10 měření, ze kterých jsou uvedeny aritmetické průměry.



Obr. 39. Trhací přístroj INSTRON

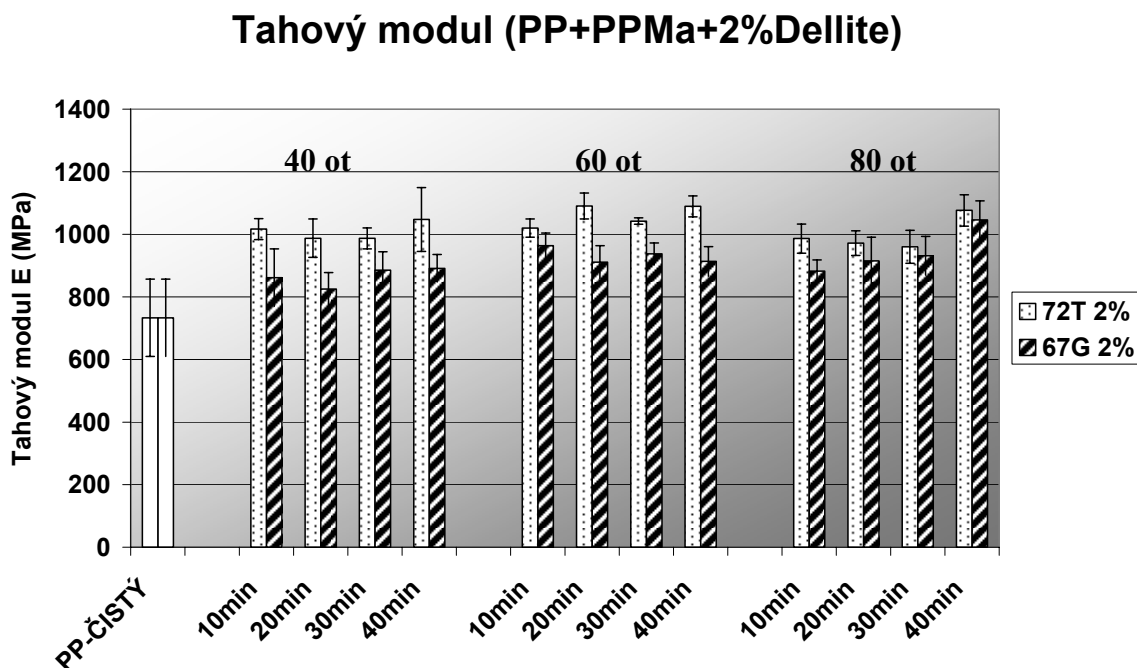
V této diplomové práci byl hodnocen vliv nanoplňiv na mechanické vlastnosti a rovněž vliv koncentrací jednotlivých nanoplňiv. Byly použity čtyři koncentrační řady, a to 2%, 4%, 6% a 10%. Dále jsme také sledovali vliv míchacích podmínek (čas, otáčky) na mechanické vlastnosti. Cílem bylo sledovat rozdílné stupně interkalace/exfoliace a zhodnotit souvislost s mechanickými vlastnostmi.

Výsledkem tahové zkoušky byly tahový modul, pevnost v tahu, horní mez luzu a tažnost na zkušebních tělískách zhotovených lisováním a následně vyseknutých. Naměřené hodnoty jsou aritmetickým průměrem z deseti měření.

Pro hodnocení a porovnání mechanických vlastností byly použity sloupcové grafy, které vychází z hodnot uvedených v tabulkách (viz. příloha). Grafy byly znázorněny pro tahový modul, napětí na mezi luzu a pevnost v tahu. Vyhodnocení jsme provedli pro všechny 4 koncentrační řady (2, 4, 6 a 10%).

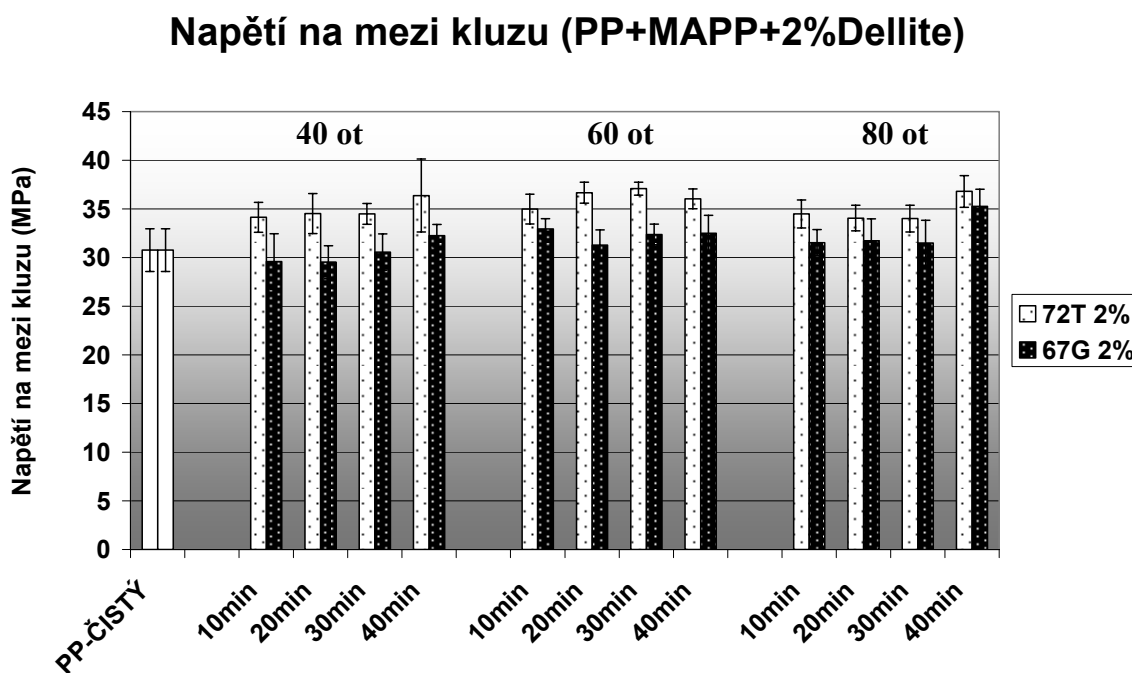
*PP/Nanoplnivo –2% plnění*

Hodnoty pro 2% plnění jsou uvedené v tab. IX, X. (viz příloha)



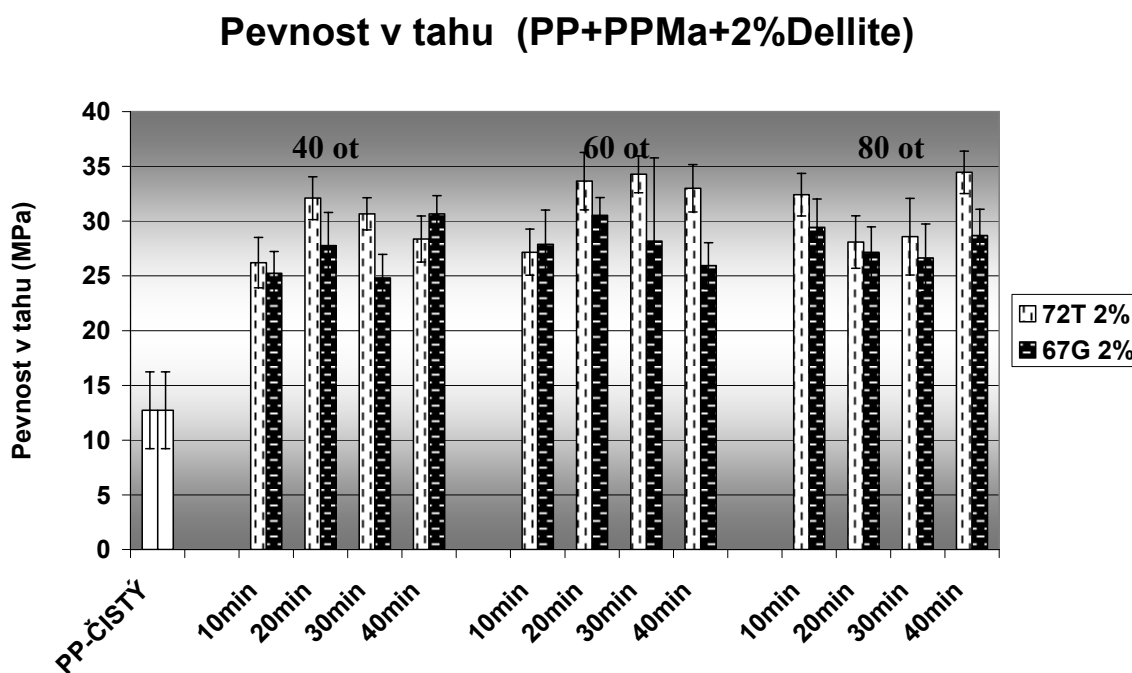
Obr. 40. Graf hodnot tahových modulů (PP+PPMa+2%Dellite)

Z tabulky a z grafu je patrný vliv plnění PP plnivem (2% Dellite 72T, 67G - **dále už jen D**) na tahový modul, kdy nejvyšší hodnota u směsi **D 72T 2% 60ot.20min.** (1090 MPa) a směsi **D 67G 80ot. 40min.** (1045 MPa) je ve srovnání s čistým **PP** (733 MPa) vyšší zhruba o 45%. Dále také můžeme pozorovat rozdíl mezi hodnotami tahových modulů u směsí plněných D 72T a D 67G, kde D 72T vykazuje vyšší hodnoty pohybující se přibližně od 5% do 20%. Vliv míchacích podmínek (tedy v našem případě proměnných časů a otáček) se neprojevil, není možno vysledovat žádnou pravidelnou závislost. Například u směsi D 67G byla naměřena nejnižší hodnota tah. modulu při 40ot.20min. (825 MPa) a nejvyšší při 80ot.40min. (1045 MPa). Naopak je tomu u směsi D 72T, kde nejnižší hodnotu vykazuje směs míchaná při 80 otáčkách po dobu 30minut a nejvyšší hodnotu má směs připravená při 60ot. a 20 min.



Obr. 41. Graf hodnot napětí na mezi kluzu (PP+PPMa+2%Dellite)

Při hodnocení napětí na mezi kluzu je možno konstatovat, že výsledky se liší od předchozího měření. Zde jsou hodnoty plněných vzorků dokonce menší než pro neplněný PP. Hodnoty u směsi D 67G příliš neliší od čistého PP (30,77 MPa), kde nejvyšší hodnota u D 67G byla dosažena při 80ot.40 min. (35,26 MPa), což je asi o 15% víc než u čistého PP a nejnižší 40ot.20min. (29,53 MPa). Na druhé straně, stejně jako u modulu, směs D 72T vykazovala při všech míchacích podmínkách vyšší hodnoty napětí na mezi kluzu než byly dosaženy u směsi D 67G a čistého PP. Nejvyšší hodnota napětí na mezi kluzu byla u D 72T 37,08 MPa.

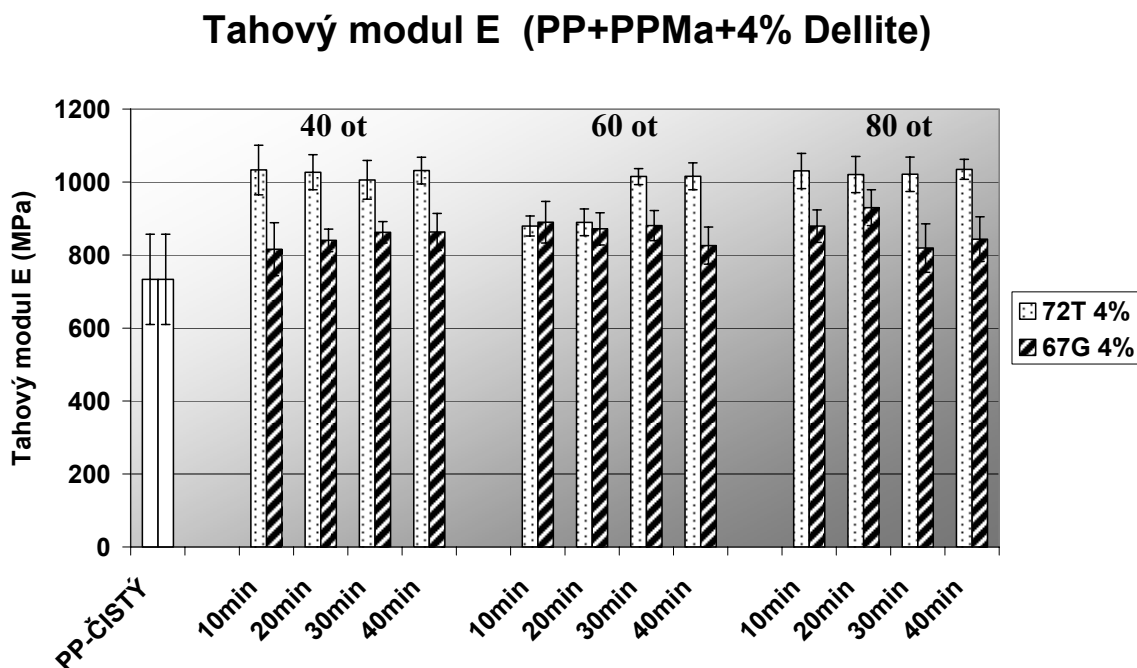


Obr. 42. Graf hodnot pevnosti v tahu (PP+PPMa+2%Dellite)

Z grafu i tabulek je zřejmé, že vlivem plnění jak u směsi D 72T tak i u D 67G vzrostla pevnost v tahu v některých případech až o dvojnásobek oproti pevnosti v tahu pro čistý PP. (Pevnost v tahu je brána jako napětí při přetržení). U většiny směsí D 72T jsou hodnoty pevnosti v tahu opět větší než u D 67G. Vliv rozdílných míchacích podmínek (času, otáček) na pevnost v tahu se opět neprojevil, výsledky nejeví žádnou pravidelnost.

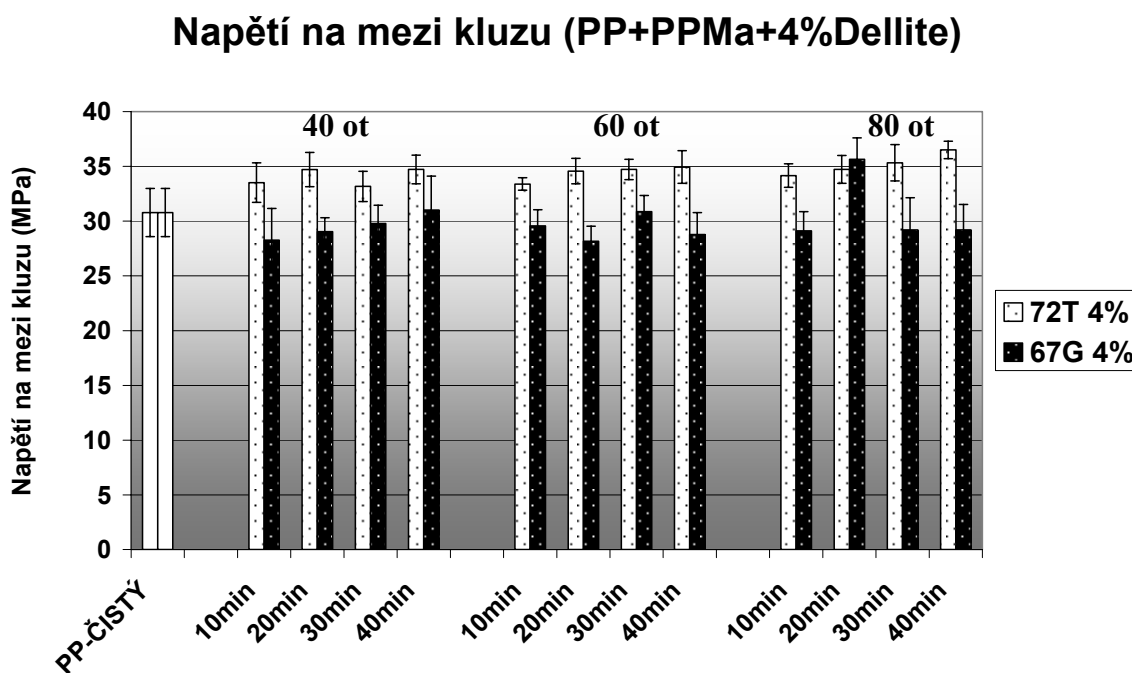
*PP/Nanoplnivo – 4% plnění*

Hodnoty pro 4% plnění jsou uvedené v tab. XI, XII. (viz příloha)



Obr. 43. Graf hodnot tahových modulů (PP+PPMa+4%Dellite)

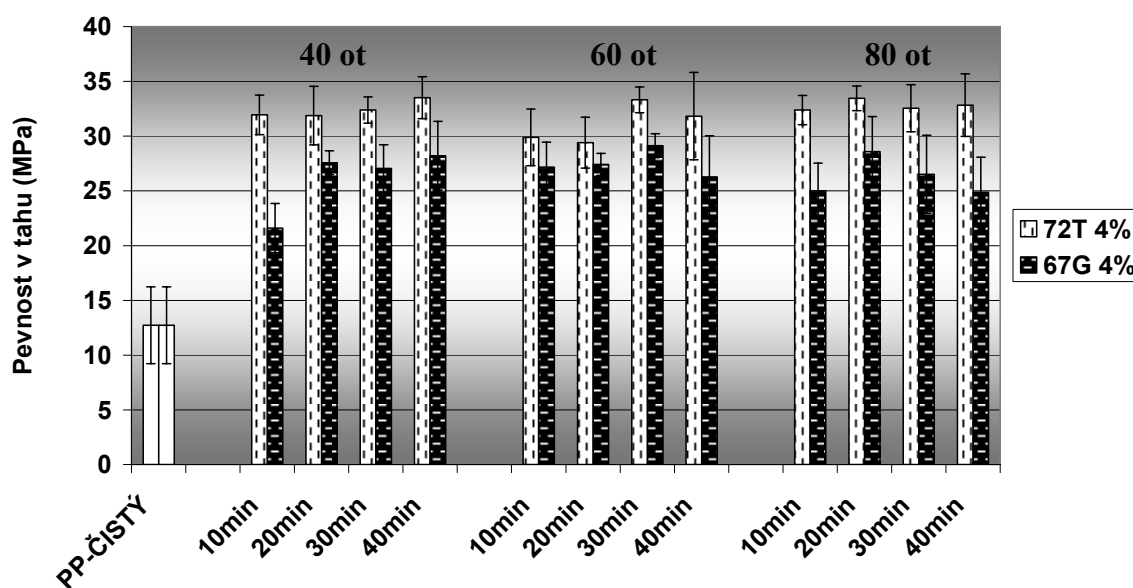
U směsí PP+PPMa plněných 4 % D 72T, D 67G je viditelné zvýšení tahového modulu oproti čistému PP. Hodnoty u D 72T dosahují při daných podmínkách vyšších hodnot než u D 67G. Maximální hodnoty modulu u D 72T bylo dosaženo při 80ot.40min. (1034 MPa) a u D 67G při 80ot.40min.(929 MPa), což je oproti čistému PP (733 MPa) zvýšení o 40 % u D 72T a o 25 % u D 67G. Výsledky se nijak významně neliší od výsledků platných pro 2% plnění, tedy vliv koncentrace se neprojevil.



Obr. 44. Graf hodnot napětí na mezi kluzu (PP+PPMa+4%Dellite)

Hodnoty napětí na mezi kluzu také neprojevují žádnou pravidelnou tendenci, ať už sestupnou či vzestupnou. Navíc pro většinu měření nanoplňiva D 67G jsou výsledky horší, než pro neplněný polypropylen, tedy v praxi jsou nepoužitelné. U 72T je tomu opačně. Maximální napětí na mezi kluzu bylo dosaženo u směsi D 72T 80ot.40min (36,49 MPa) a u D 67G 80ot.20min. byla max. hodnota napětí na mezi kluzu 35,64MPa, což se od čistého PP (30,77 MPa) liší minimálně.

### Pevnost v tahu (PP+PPMa+4%Dellite)



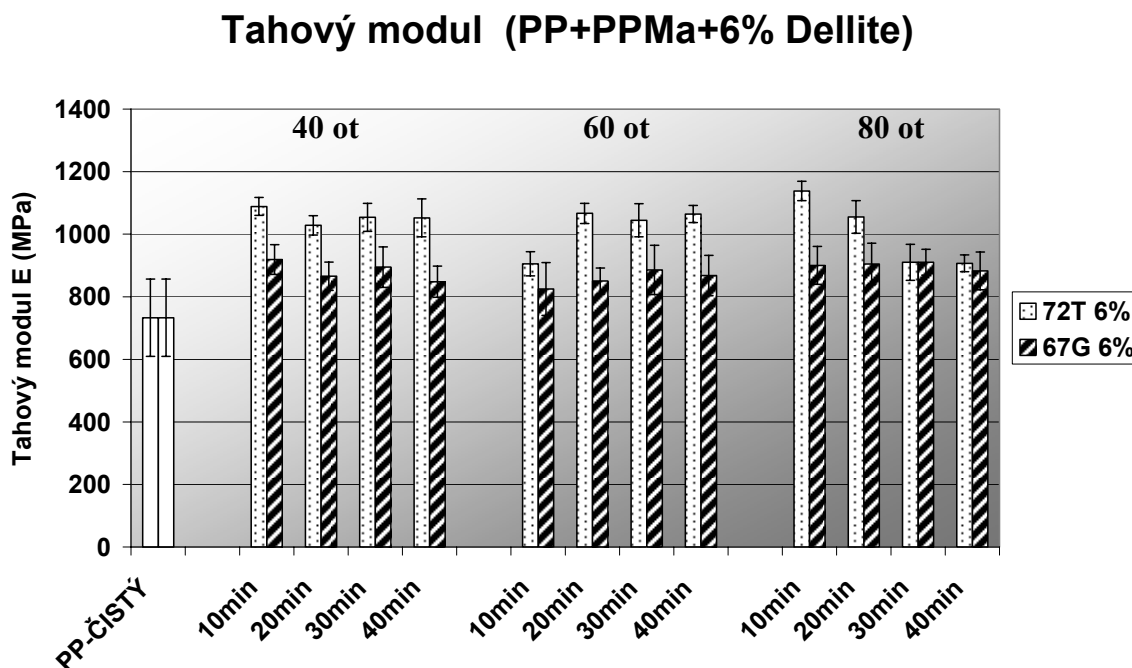
Obr. 45. Graf hodnot pevností v tahu (PP+PPMa+4%Dellite)

Pevnost v tahu nabývá u D 72T vyšších hodnot než u D67G a to v rozsahu od 5% do 45% .  
 Ve srovnání s čistým PP (12,73 MPa) je maximální pevnost v tahu u D 72T 40ot.40min.  
 (33,58 MPa) 2,5krát vyšší.



## PP/Nanoplňivo – 6% plnění

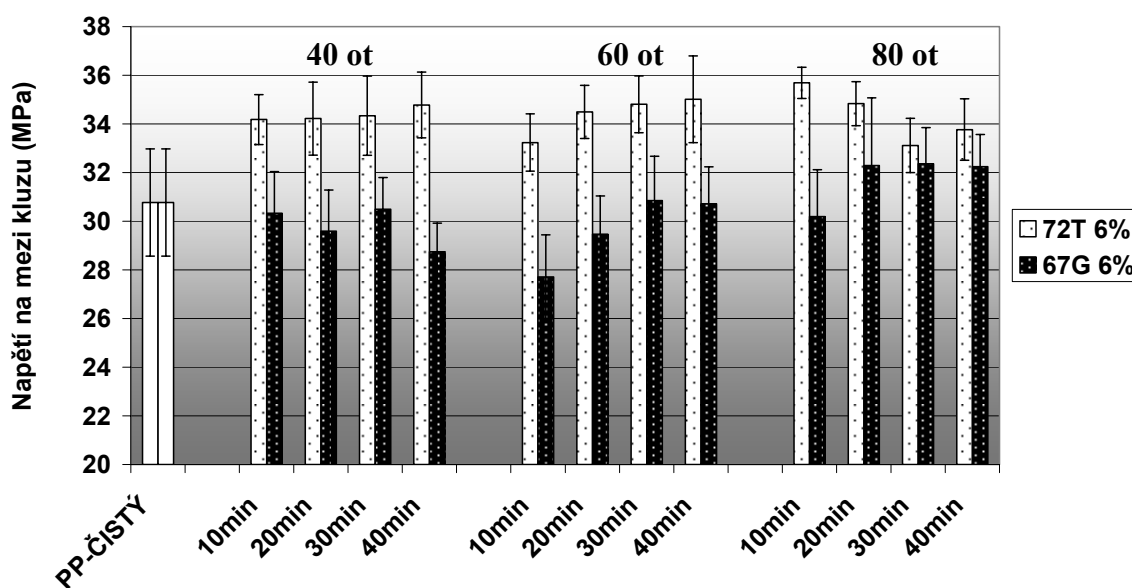
Hodnoty pro 6 % plnění jsou uvedené v tab. XIII, XIV. (viz příloha)



Obr. 46. Graf hodnot tahových modulů (PP+PPMa+6%Dellite)

Při šesti procentním plnění je zvýšení tahového modulu ještě výraznější, než tomu bylo u plnění 2% a 4%. Trend, kdy směsi plněné plnivem D 72T vykazují vyšší hodnoty modulů než směsi plněné D 67G, zůstává zachován, stejně jako fakt, že není možno vyvodit jakoukoliv popsatelnou závislost. Nejvyšší dosažená hodnota je u D 72T 80ot.10min. (1138 MPa)- což činí nárůst o 55%.

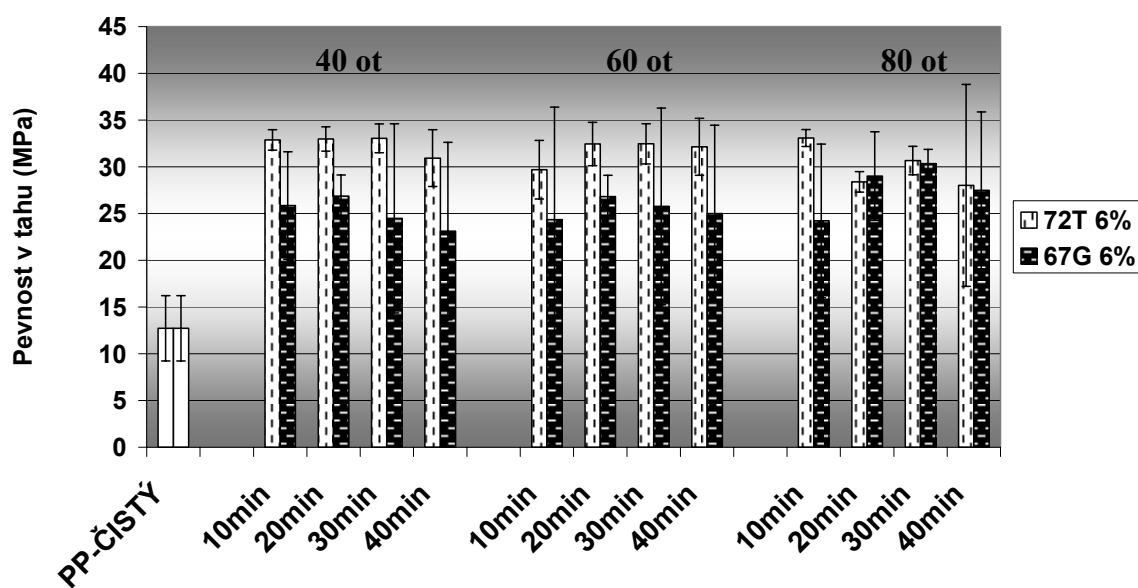
### Napětí na mezi kluzu (PP+MAPP+6%Dellite)



Obr. 47. Graf hodnot napětí na mezi kluzu (PP+PPMa+6%Dellite)

Napětí na mezi kluzu se opět u směsi D 67G příliš neliší od čistého PP (30,77 MPa), kde nejvyšší hodnota byla u D 67G 80ot.30min. (32,35 MPa), což je asi o 4% víc než u čistého PP. Směs D 72T vykazovala při všech míchacích podmínkách vyšší hodnoty napětí na mezi kluzu než byly dosaženy u směsi D 67G a čistého PP. Nejvyšší hodnota napětí na mezi kluzu byla u D 72T 80ot.10 min. (35,69 MPa).

### Pevnost v tahu (PP+MAPP+6%Dellite)

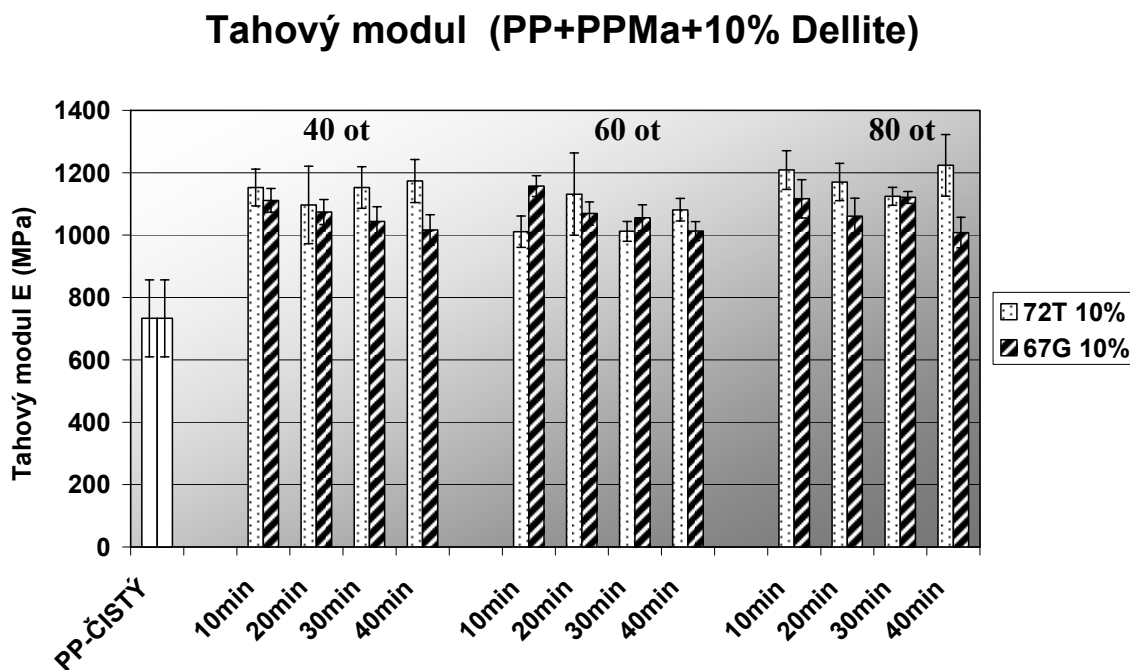


Obr. 48. Graf hodnot pevností v tahu (PP+PPMa+6%Dellite)

Pevnost v tahu s D 72T je i u šesti procentního plnění vyšší, než je pro D 67G a čistý PP. Maximální hodnoty dosáhla směs D 72T 80ot.10min. (33,08 MPa) a u D 67G 80ot.30min. (30,34 MPa).

*PP/Nanoplnivo – 10% plnění*

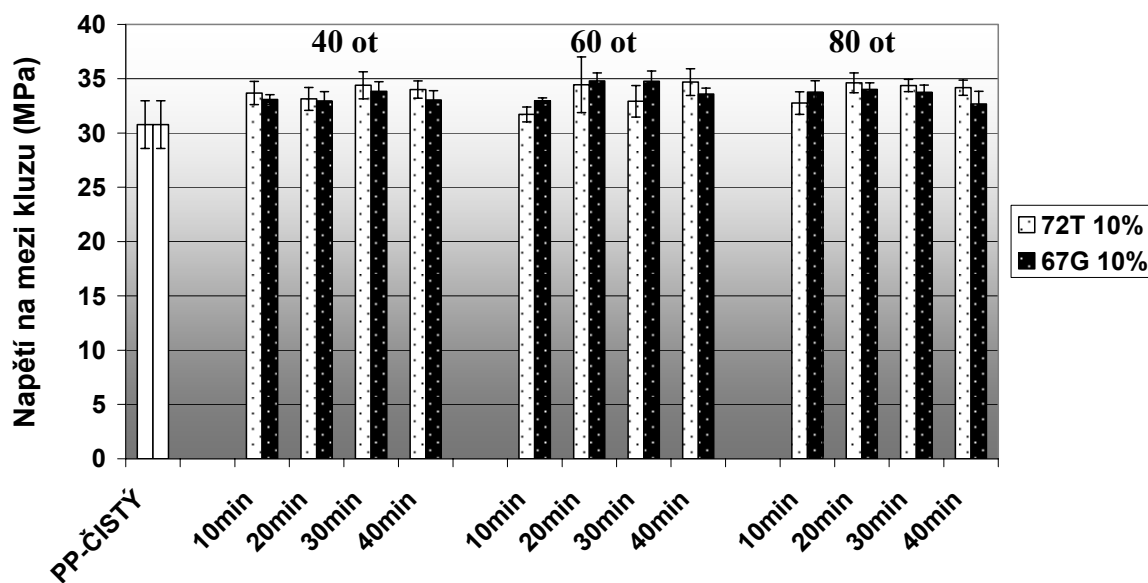
Hodnoty pro 10 % plnění jsou uvedené v tab. XV, XVI. (viz příloha)



Obr. 49. Graf hodnot tahových modulů (PP+PPMa+10%Dellite)

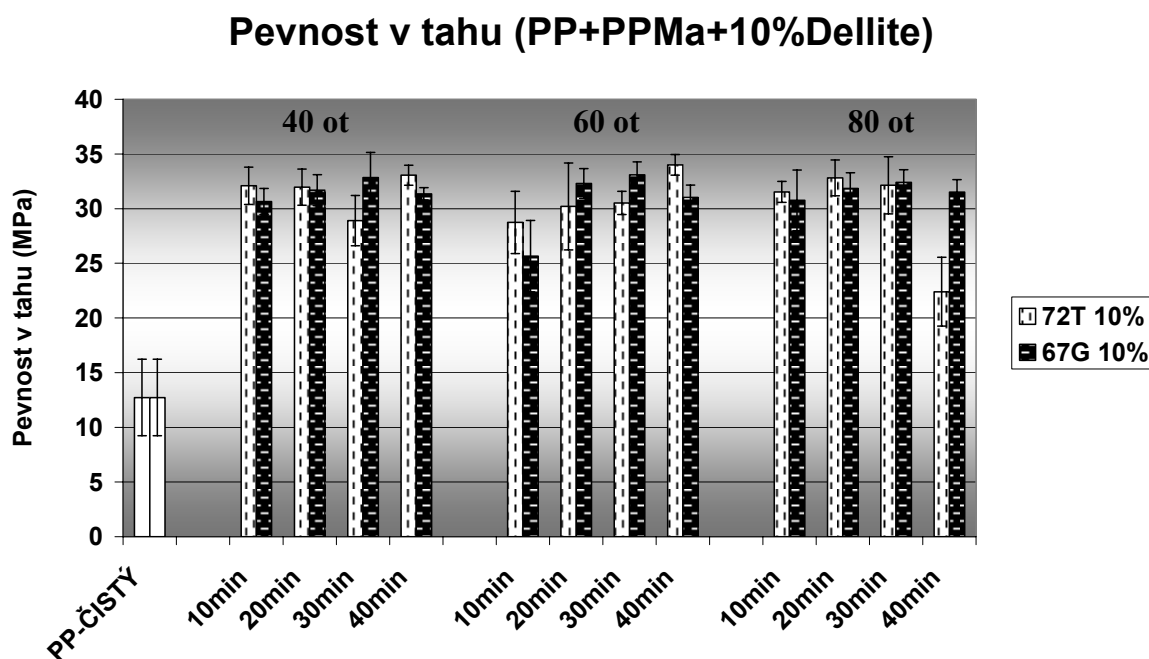
Z tabulky i z grafu je patrné zvýšení tahových modulu oproti čistému PP, kde zvýšení hodnot o 67 % dosahuje D 72T 80ot.40min. (1225 MPa). U směsi plněných D 67G dosáhla maximálních hodnot modulu směs D 67G 60ot.10min. (1157 MPa). Ani v tomto grafu není možno vyčíst u jednotlivých sad měření nějakou popsatebnou tendenci.

### Napětí na mezi kluzu (PP+PPMa+10%Dellite)



Obr. 50. Graf hodnot napětí na mezi kluzu (PP+PPMa+10%Dellite)

Z grafu a tabulek lze vyčíst, že hodnoty napětí na mezi kluzu jsou pro obě dvě směsi poměrně vyrovnané. Nejvyššího napětí na mezi kluzu dosáhla směs D 67G 60ot.20min. (34,80 MPa). Ve srovnání s hodnotou čistého PP (30,77 MPa) je o 13% vyšší. U směsi plněné 10 % D 67G došlo k poměrnému zvýšení (asi o 5%) napětí na mezi kluzu oproti předchozím koncentracím.



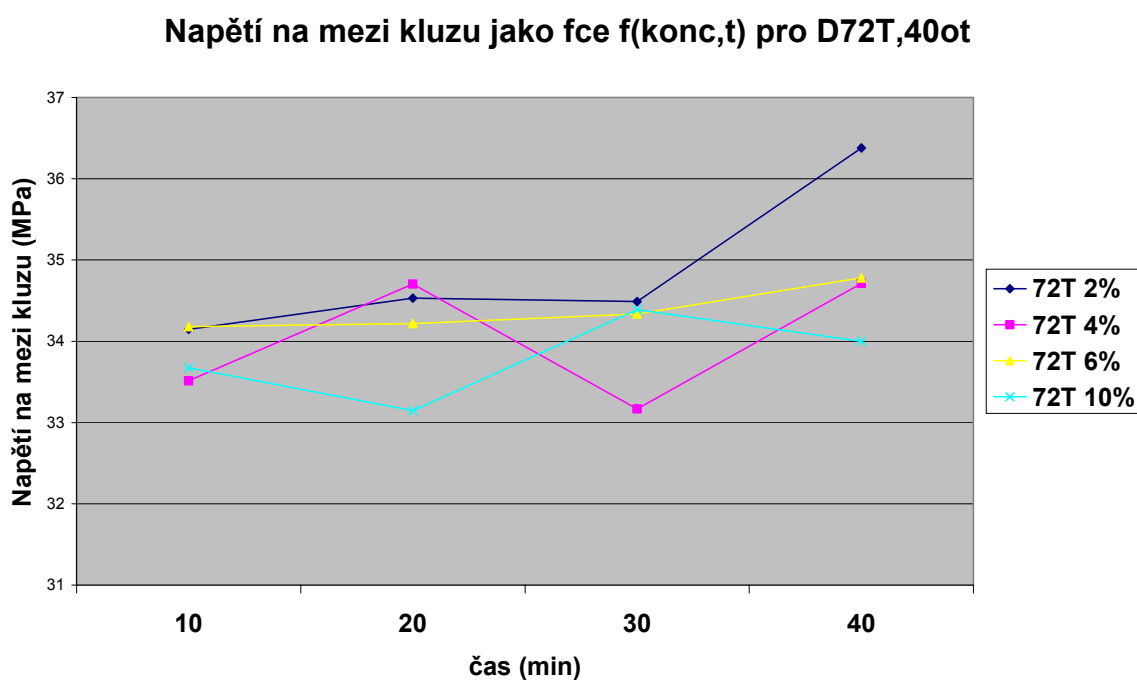
Obr. 51. Graf hodnot pevností v tahu (PP+PPMa+10%Dellite)

Jak lze vyčíst z grafu jsou pevnosti v tahu u obou typů směsí vyrovnanější. Vlivem vyšší koncentrace plnění došlo ke vzrůstu pevnosti především u směsí D 67G. Nejvyšší pevnost v tahu vykazovala směs D 72T 60ot.40min. (33,99 MPa), což je v porovnání s čistým PP o 160% více. U sady vzorků pro 60 ot můžeme říct, že by bylo možné vysledovat nějaký vzestupný trend v závislosti na čase míchání, ale ani tady to není jednoznačný výsledek.

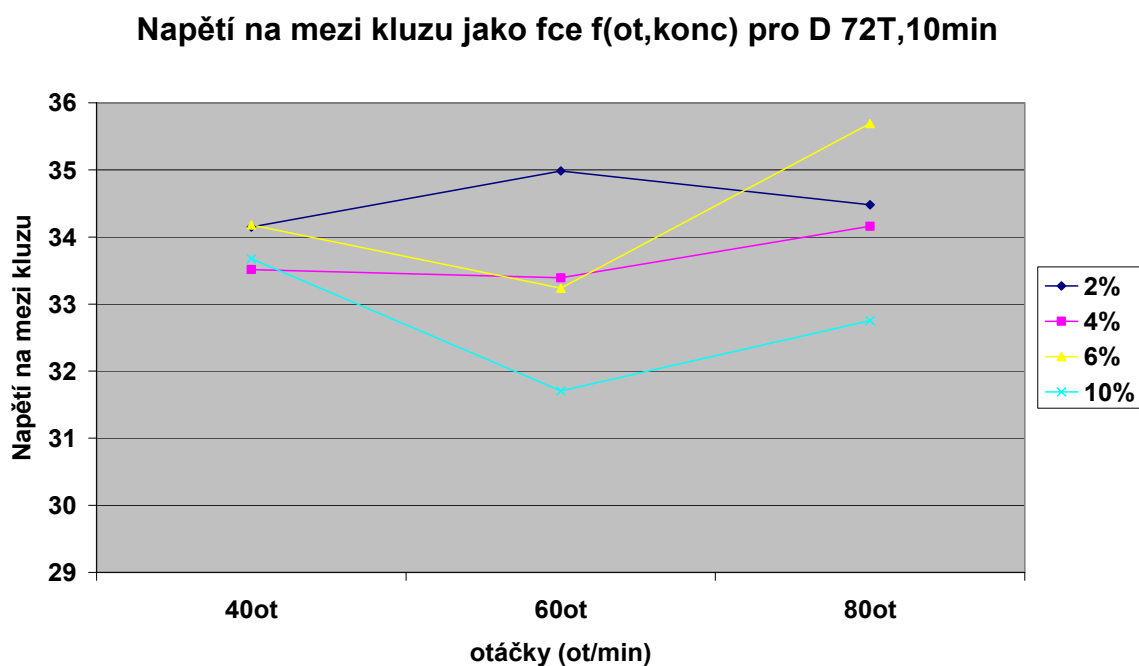
### Vyjádření závislosti pomocí spojnicových grafů

Cílem této práce bylo nejen zhodnotit vlastnosti připravených vzorků nanokompozitů s komerčním nanoplňivem, ale také pokusit se o matematické vyjádření vzájemných závislostí naměřených veličin a konfrontovat je s výsledky s RTG a mikroskopie. Pro charakterizaci mechanických vlastností jsme si zvolili napětí na mezi kluzu jako reprezentativní veličinu závislou na daných proměnných (čas, otáčky, koncentrace). Do spojnicových grafů byly vyneseny závislosti napětí na mezi kluzu jako funkce dvou proměnných a to  $f(\text{konc},t)$ ,  $f(t,\text{ot})$ ,  $f(\text{konc},\text{ot})$ , kde jednu proměnou jsme nechali konstantní.

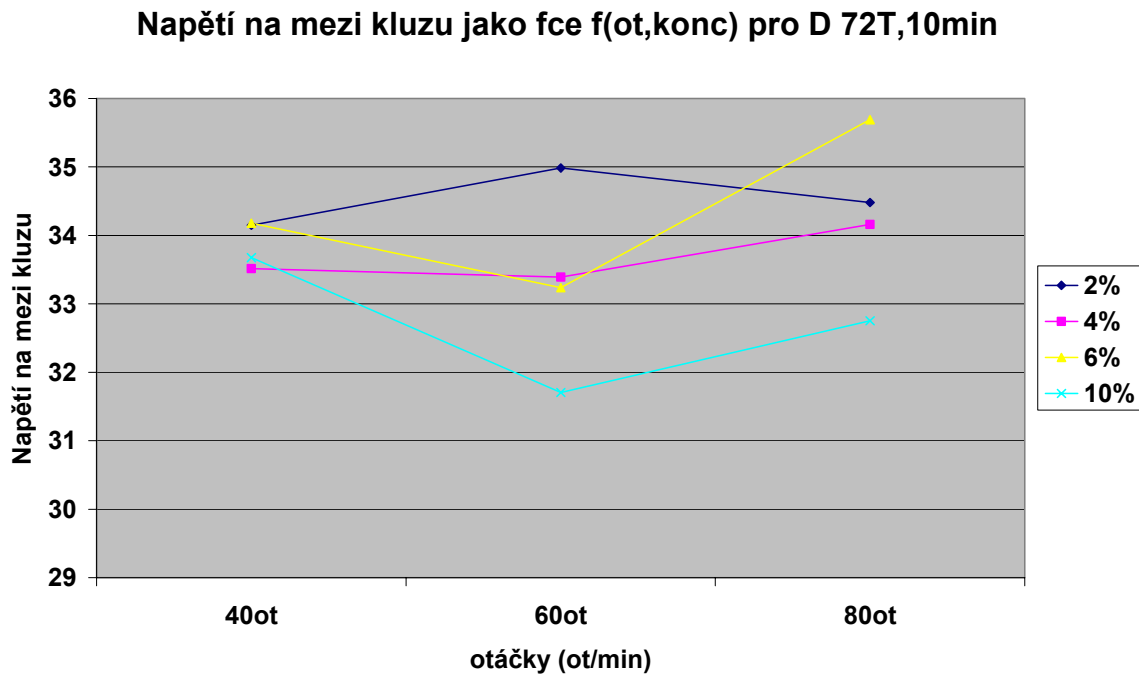
#### Grafy napětí na mezi kluzu:



Obr. 52. Graf napětí na mezi kluzu vyjádřené jako funkce času a koncentrace plniva pro směs D 72T 2%, 40ot



Obr. 53. Graf napětí na mezi kluzu vyjádřená jako funkce času a otáček pro D 72T 2%



Obr. 54. Graf napětí na mezi kluzu jako funkce otáček a koncentrace pro D 72T, 10min

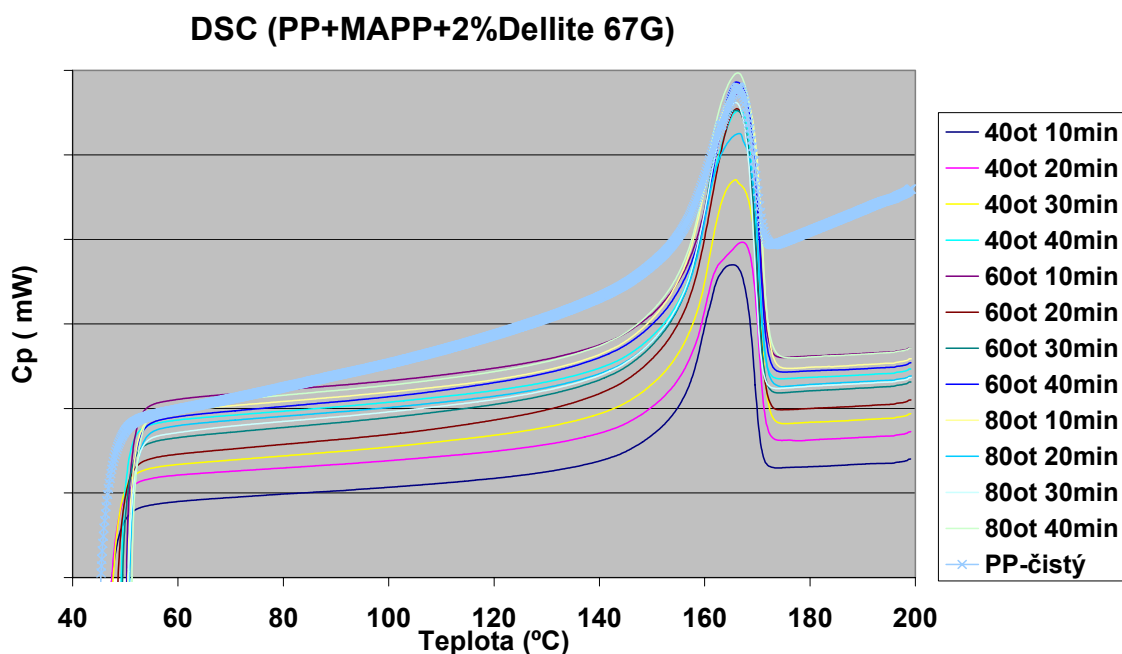


Při hodnocení lze říci, že v případě veličiny napětí na mezi kluzu nelze z uvedených grafů (funkce proměnných otáček, míchacího času, koncentrace, obr. 52 - 54) vyčíst žádný charakteristický trend, který by byl matematicky vyjádřitelný. Je možné, že při větším počtu měření by se mohlo dojít k více určujícím výsledkům.

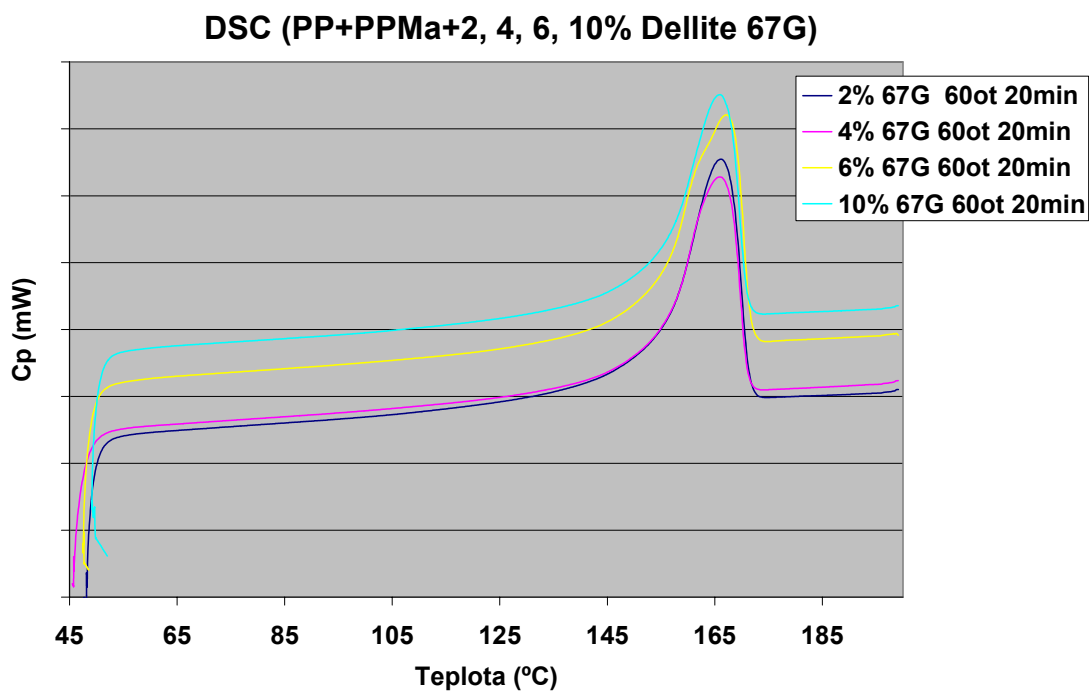
### 7.1.5 DSC – Diferenční snímací kalorimetrie

DSC analýza byla prováděna na UTB Zlín na zařízení Perkin Elmer, Pyris 1 DSC. DSC analýza byla měřena za účelem zisku hodnot teploty tání  $T_m$  a změny entalpie tání  $\Delta H$ . Zkouška byla prováděna při rychlosti ohřevu  $10\text{ °C/min.}$  a v intervalu od  $45\text{ °C}$  do  $200\text{ °C}$ . Před zahájením měření jsme provedli kalibraci na Indium. Jako čistící plyn byl použit dusík, který byl přiváděn v množství  $20\text{ ml/s}$ .

**Grafy DSC křivek:**



Obr. 55. DSC diagram pro směs PP+PPMa+2% Dellite G67



Obr. 56 DSC diagram pro směsi PP+PPMa+ 2, 4, 6 a 10% Dellite 67G

Tabulka VII. Hodnoty  $T_m$  a  $\Delta H$  získané z DSC pro rozdílné míchací podmínky

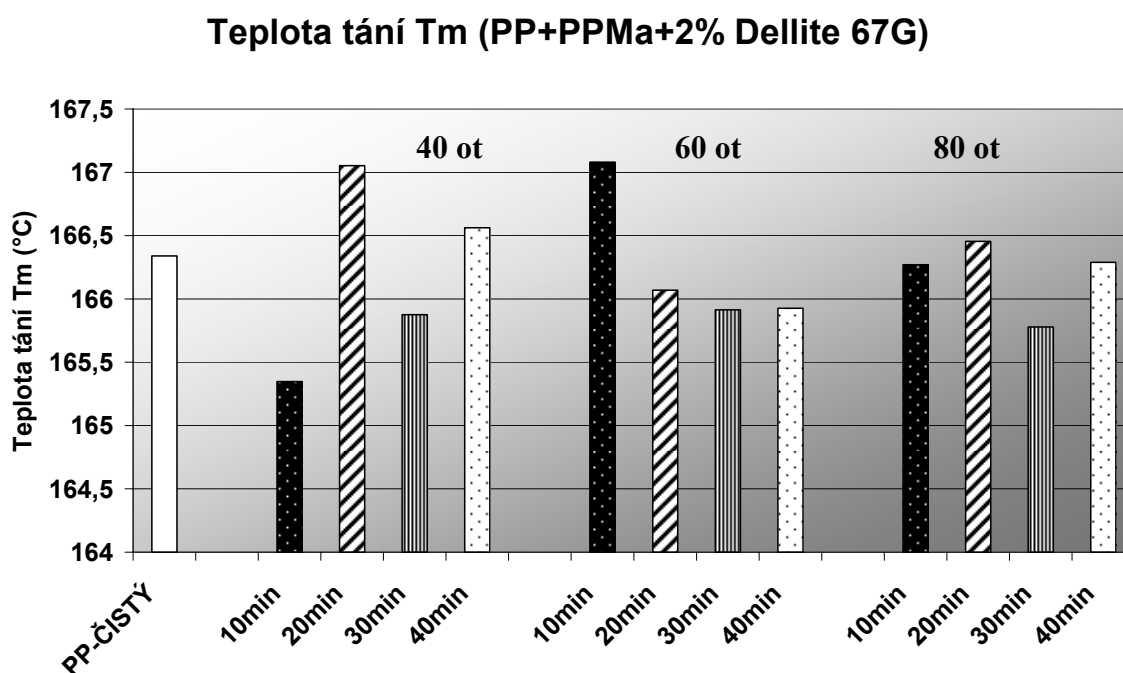
Směs: PP+PPMa+2%Dellite 67G	Teplota tání $T_m$ (°C)	Změna entalpie $\Delta H$ (J/g)
PP-Čistý	166,34	85,92
40ot 10min	165,348	115,396
40ot 20min	167,052	94,366
40ot 30min	165,877	90,814
40ot 40min	166,562	89,454
60ot 10min	167,08	93,818
60ot 20min	166,069	91,469
60ot 30min	165,914	90,295
60ot 40min	165,927	92,151
80ot 10min	166,27	90,21
80ot 20min	166,454	91,02
80ot 30min	165,779	90,161
80ot 40min	166,288	89,431

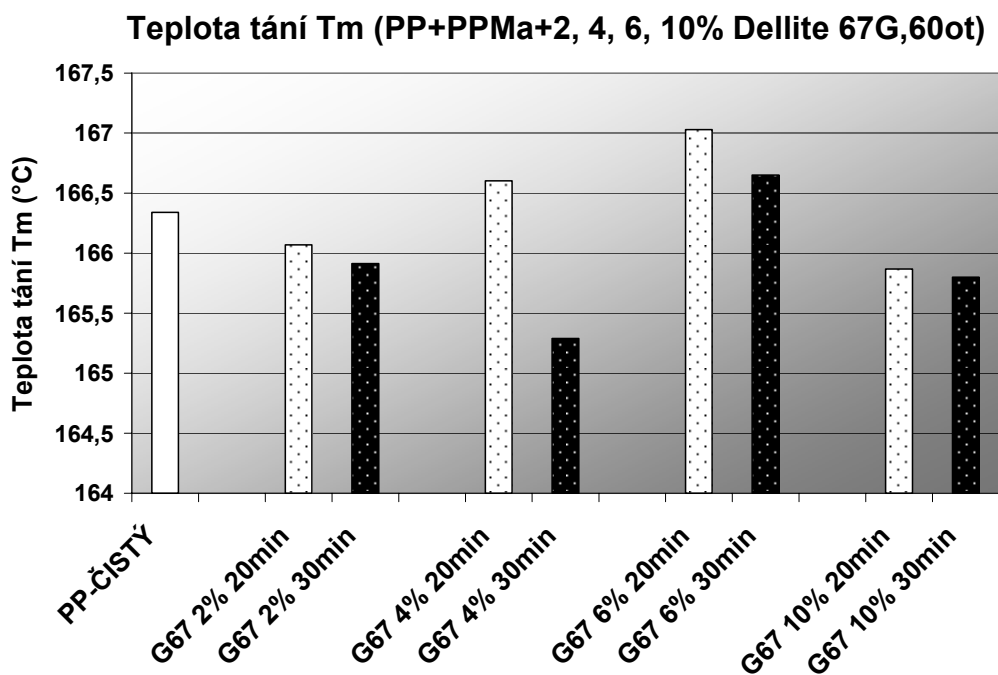
Tabulka VIII. Hodnoty  $T_m$  a  $\Delta H$  získané z DSC pro různé koncentrace Dellite

Směs	Teplota tání $T_m$ (°C)	Změna entalpie tání $\Delta H$ (J/g)
PP-Čistý	166,34	85,92
G67 2% 60ot 20min	166,069	91,469
G67 2% 60ot 30min	165,914	90,295
G67 4% 60ot 20min	166,602	105,374
G67 4% 60ot 30min	165,289	94,467
G67 6% 60ot 20min	167,029	86,373
G67 6% 60ot 30min	166,65	85,875
G67 10% 60ot 20min	165,867	80,399
G67 10% 60ot 30min	165,799	85,531

Získané hodnoty teplot tání  $T_m$  a změny entalpie tání  $\Delta H$  jsme následně vyhodnotili pomocí sloupcových grafů.

*Grafy hodnot pro teplotu tání  $T_m$ :*

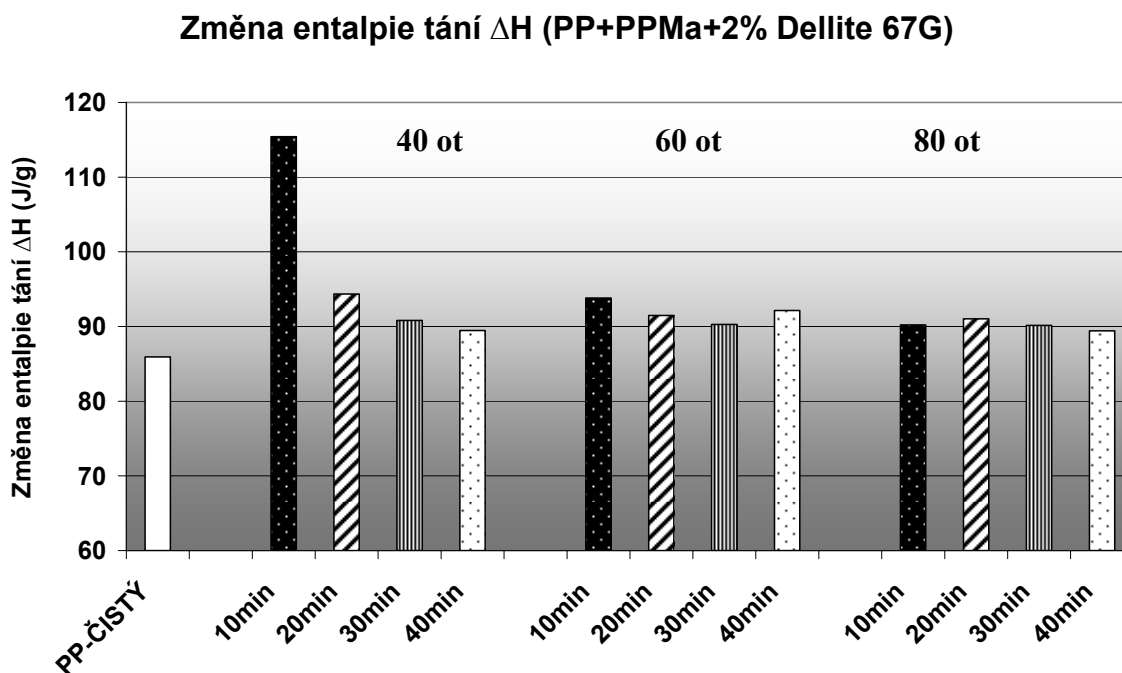
Obr. 57. Graf Teplot tání  $T_m$  pro PP+PPMa+2% Dellite 67G



Obr. 58. Graf teplot tání  $T_m$  pro PP+PPMa+ 2, 4, 6, 10% Dellite 67G

Z grafů a tabulek lze vyčíst, že vliv míchacích časů a otáček na teplotu tání nevykazuje nějaký patrný trend. Nejnižší hodnoty teploty tání dosáhla směs připravená při 40ot.10min. a maximální hodnoty při 60ot.10min. Teplota tání čistého PP je 166,34 °C a u směsí plněných 2% D 67G připravených při různých míchacích podmínkách se pohybuje  $T_m$  v intervalu od 165,35 °C do 167,08 °C. S rozdílně plněných směsí dosahuje nejvyšší  $T_m$  směs plněná 6% plniva.

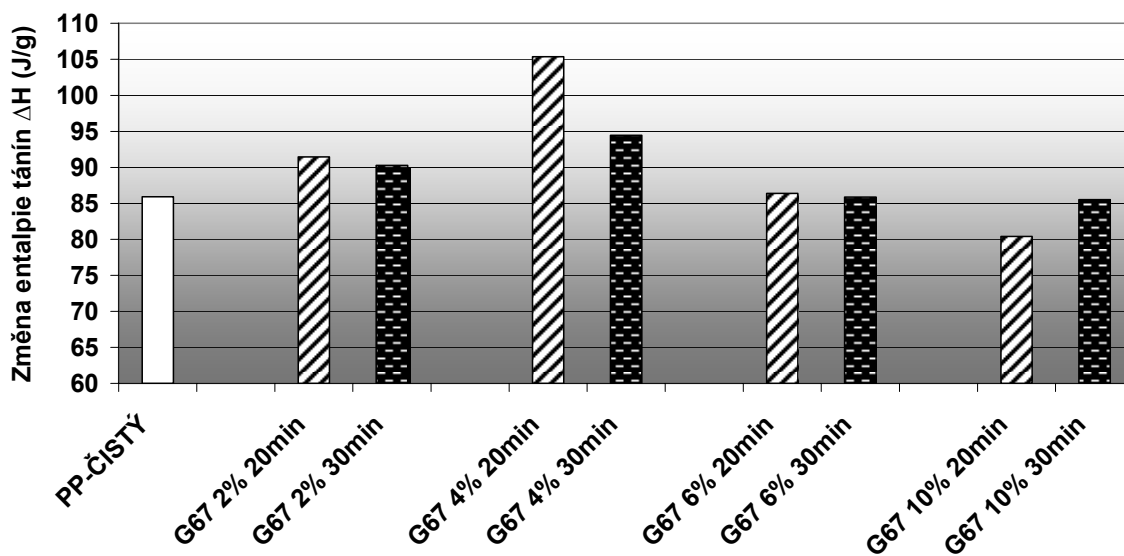
**Grafy hodnot pro změnu entalpie tání:**



Obr. 59. Graf změn entalpie tání  $\Delta H$  (PP+PPMa+2% Dellite 67G)

Změna entalpie tání čistého PP je v porovnání s polypropylenem plněným 2 % plniva nižší. Při nižších otáčkách je patrný pokles změny entalpie tání s rostoucím míchacím časem. Při vyšších otáčkách (smyk. napětích) není tento trend tak výrazný. Jedna z domněnek, jak vysvětlit tendenci poklesu změny entalpie tání s rostoucím časem je, že při delším míchacím čase se předpokládá, že dojde k lepší exfoliaci vrstevnaté struktury plniva. Jelikož malé částice plniva mohou sloužit jako nukleační zárodky pro růst krystalické struktury (sférolitů) a tak při větším rozvrstvení (exfoliaci) plniva v polymeru by se mělo docílit většího množství těchto zárodků. Z toho vyplývá, že tak získáme větší množství sférolitů, kde na jejich rozhraní je fáze amorfní. tzn. že při velkém množství sférolitů dochází k úbytku krystalické fáze. To by mohlo být vysvětlením poklesu entalpie tání.

Poněvadž výše uvedená domněnka není dostatečně dále podpořena, není možno s určitostí říct, že DSC je metoda použitelná pro kvalifikování kvality nebo úrovně interkalace / exfoliace.

**Změna entalpie tání  $\Delta H$  (PP+PPMa+2, 4, 6, 10% Dellite 67G,60ot)**Obr. 60. Graf změn entalpie tání  $\Delta H$  (PP+PPMa+ 2, 4, 6, 10% Dellite 67G, 60ot)

Jak lze vyčíst z grafu vliv koncentrace plnění na změnu entalpie nevykazuje žádný jednoznačný trend.

## ZÁVĚR

Cílem této práce bylo připravit vzorky PP nanokompozitů s jílovým nanoplňivem o různé koncentraci a různých podmínkách kompondace. Takto připravené vzorky byly hodnoceny pomocí níže zmiňovaných zkoušek ve snaze popsat úroveň interkalace/exfoliace co nejobecnějším matematickým vyjádřením závislosti sledovaných vlastností.

K přípravě nanokompozitů byly použity jako polymerní matrice PP (Mosten GB 003) spolu s PPma působícím jako kompatibilizátor. Jako plniva byly využity průmyslově vyráběné nanoplňiva – Dellite 72T a Dellite 67G. U každého plniva byly připraveny čtyři koncentrační řady 2%, 4%, 6% a 10%. Tyto směsi byly míchány na laboratorním hnětiči při rozdílných podmínkách. Jako proměnné veličiny byly zvoleny otáčky (40, 60, 80 ot/min) a čas (10, 20, 30, 40 min). Připravené směsi byly následně drceny a drť lisována za účelem zisku destiček pro vysekání vzorků. Vysekaná tělíska z lisovaných destiček byla podrobena rentgenové difrakční analýze, světelné mikroskopii LM, TEM a tahovým zkouškám.

Z výsledků rentgenové difrakční analýzy vyplývá, že bohužel nedošlo ani v jednom případě k úplné a dokonalé exfoliaci částecek plniva. Tato zjištění byla potvrzena také snímky LM a TEM. Ze snímků pořízených z LM a TEM lze usoudit, že k lepší interkalaci/exfoliaci dochází při vyšších míchacích časech a otáčkách. Tato tvrzení podporuje i RTG analýza, ze které je vidět náznak tendence lepší interkalace/exfoliace s rostoucími otáčkami.

Při měření tahových zkoušek byly vyhodnoceny hodnoty tahových modulů, napětí na mezi kluzu, pevnosti v tahu. Z výsledků tahové zkoušky bylo zjištěno, že vlivem plnění vzrostl tahový modul a pevnost v tahu oproti neplněnému PP. U napětí na mezi kluzu směsi plněné D 67G bylo dosaženo v porovnání s čistým polypropylenem podobných nebo dokonce nižších hodnot. V porovnání jednotlivých plniv Dellite 72T a 67G vyšel lépe Dellite 72T, který vykazoval vyšší hodnoty u sledovaných vlastností. Námi pozorované mechanické vlastnosti však nevykazují žádnou charakteristickou tendenci, které by byla

jakkoliv matematicky popsatelná. Pravděpodobným vysvětlením může být fakt, že tyto zvolené vlastnosti nejsou vhodné pro tento kvantitativní popis.

U metody DSC byl sledován vliv rozdílných podmínek míchání směsí, vliv plnění na dosažené teploty tání a změnu entalpie tání. Jelikož získané hodnoty nevykazovaly žádný charakteristický trend, závěr z tohoto studia je, že tato metoda s největší pravděpodobností není vhodná pro charakterizaci úrovně interkalace/exfoliace.

Souhrnem lze říci, že postup, který byl použit pro přípravu a následné hodnocení připravených vzorků Dellite/PP neumožňuje kvantitativní popis systému ve smyslu dosaženého stupně interkalace či exfoliace. Pokud jde o možnost použití nanoplňiva Dellite 72 T a 67 G, pro určité vlastnosti vykázal Dellite 72T zajímavé zlepšení.



**SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY**

- (1) Mleziva J., Polymery – Výroba, struktura, vlastnosti a použití, Sobotáles, Praha 1993
- (2) Veselý, K., Polymery (struktura, syntézy, vlastnosti, zpracování), ČSPCH pobočka Uniplast Brno, 1992
- (3) Honová P., Nanokompozity typu polyethylen/jíl, (Diplomová práce), UTB Zlín, 2005
- (4) Z. Zámorský, Nauka o polymerech II, VUT Brno, 1980
- (5) Zýková J., Možnosti využití sloučenin na bázi fosfátů ve směsích PVC/montmorillonite, (Bakalářská práce), UTB Zlín, 2005
- (6) Václavková L., Bariérové vlastnosti nanokompozitu typu polyolefin/jíl, (Bakalářská práce), UTB Zlín, 2005
- (7) Weiss, Z., Jílové minerály, skripta v přípravě
- (8) Systematická mineralogie- Fylosilikáty, (online),  
<[http://www.dictor.net/zaloha\\_sasa/miner\\_skripta/system\\_min/s\\_495.php](http://www.dictor.net/zaloha_sasa/miner_skripta/system_min/s_495.php)>
- (9) Měřínská D., Polymer nanocomposite based on organofilized clays (disertační práce), 2002
- (10) Kölbl P., Nanokompozity na bázi polyolefin jíl, (Diplomová práce), FT UTB Zlín, 2002
- (11) Systematická mineralogie- Montmorillonit, (online),  
<[http://www.dictor.net/zaloha\\_sasa/miner\\_skripta/system\\_min/montmorillonit.php](http://www.dictor.net/zaloha_sasa/miner_skripta/system_min/montmorillonit.php)>
- (12) Škrabalová L.: Nanokompozitní materiály polyolefin – jíl (Diplomová práce), FT UTB Zlín, 2003
- (13) Hospodářské noviny - úterý, 7. prosince 1999, str. 27, (online),  
<[www.pi-voda.cz/vzdelavani/technika/jilyvtechnologiich.htm](http://www.pi-voda.cz/vzdelavani/technika/jilyvtechnologiich.htm)>
- (14) Jíly nejen v optoelektronice a farmacii, P. Čapková, (online),  
<[www.vesmir.cz/clanek.php3?CID=5460-15k](http://www.vesmir.cz/clanek.php3?CID=5460-15k)>
- (15) L.Lapčík, M.Raab, Nauka o polymerech II, UTB Zlín, 2004, skripta

- (16) M. Alexandre, P. Dubois, Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials, *Materials Science and Engineering*, 28 (2000) 1–63
- (17) Fortelný, Přednášky z AMCH, UTB ve Zlíně
- (18) M. Okamoto, Polymer / Layered Silicate Nanocomposites, *Repra Review Reports*, 2003
- (19) A. Kalendová – Polymer/Clay Nanocomposite, (disertační práce), 2005
- (20) X. Korman, Synthesis and Characterisation of Thermoset-Clay Nanocomposites, Internet site of Lulea University Sweden, Division of Polymer Engineering, 2000
- (21) Jurák P., Studium ztužení pryže montmorillonitem, (Diplomová práce), FT UTB Zlín, 2002
- (22) Michail, K. Dolgovskij, Department of Chemical Engineering and Materials Science. Antec, 2003/2255
- (23) Noiki, Hasegowa, J.: *Appl. Polym. Sci.*, 67, 82-92. John Willey & Sons, Inc., 1992
- (24) Základná charakteristika ílových minerálov, (online), <[www.fns.uniba.sk/prifuk/casopisy/geol/2001mon/Kapitola4.pdf](http://www.fns.uniba.sk/prifuk/casopisy/geol/2001mon/Kapitola4.pdf)>
- (25) Polyolefin Nanocomposites; Lit.P-807 (10/2), (online), <<http://www.nanocor.com>>;
- (26) J.Štěpek, J.Zelinger, A.Kuta, *Technologie zpracování a vlastnosti plastů*, SNTL Praha, 1989
- (27) F. Tomis, *Plastikářská výroba*, Gottwaldov 1982, skripta
- (28) Bala P., Samantaraya B. K., Srivastava S. K. *Mater. Res. Bull* 2001 35(10), 1717-1724
- (29) Solomon M. J., Almusallam A S., Seefeldt K. F., Somwangthanaroj, J. Varadan P. *Macromolecules* 2001, 34(6), 1864-1872.
- (30) H.R.Dennis, D.L.Hunter, J.W.Chao, D.R.Paul, D.Chang, S. Kim, J.L. White, *Nanocomposites by extruder processing*, Presentation, (online), <<http://www.nanoclay.com/>>
- (31) Sebok, Přednášky z předmětu Zpracovatelské inženýrství I., UTB ve Zlíně
- (32) Jiné metody studia povrchů látek, (online), <<http://atmilab.upol.cz/vys/JineMet.html>>

- (33) Elektronová mikroskopie pro biology, (online),  
<<http://www.paru.cas.cz/lem/book/Podkap/7.1.html>>
- (34) Hrnčířiková J., Interkalární činidla a jejich využití pro přípravu PVC/jíl nanokompozitů (Bakalářská práce), Zlín 2005, UTB ve Zlíně, Fakulta technologická
- (35) Elektronová mikroskopie transmisní a rastrovací, (online),  
<<http://www.muweb.cz/www/frenky/mikro.htm>>
- (36) Rentgenové paprsky, (online),  
<[http://pascal.fjfi.cvut.cz/~drska/edu/webfyz/rtg\\_difrakce/3.html](http://pascal.fjfi.cvut.cz/~drska/edu/webfyz/rtg_difrakce/3.html)>
- (37) Základné metódy identifikácie a charakterizácie ílových minerálov, (online),  
<<http://www.fns.uniba.sk/prifuk/casopisy/geol/2001mon/Kapitola3.pdf>>
- (38) P.Vondráček, Metody studia a charakterizace struktury polymerů, Všcht Praha 1988
- (39) J.Jarušek, Metody zkoumání polymerů, Všcht Pardubice, 1984, skripta
- (40) Buorbigot S. S. Bourbigot, D.L. VanderHart, J.W. Gilman et al, Polymer, 45(22), pp 7627-7638, 2004

**SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK**

<b>MMT</b>	<b>montmorillonit</b>
<b>PP</b>	<b>polypropylen</b>
<b>PE</b>	<b>polyethylen</b>
<b>LDPE</b>	<b>nízkohustotní polyethylen</b>
<b>HDPE</b>	<b>vysokohustotní polyethylen</b>
<b>MDPE</b>	<b>středněhustotní polyethylen</b>
<b>M<sub>w</sub></b>	<b>molekulová hmotnost</b>
<b>R*</b>	<b>mezivrstevní kationty</b>
<b>RTG</b>	<b>rentgenografie</b>
<b>d</b>	<b>mezivrstevní vzdálenost</b>
<b>λ</b>	<b>délka vlny použitého světla</b>
<b>n</b>	<b>index lomu prostředí</b>
<b>TEM</b>	<b>transmisní elektronová mikroskopie</b>
<b>SEM</b>	<b>rastrovací elektronová mikroskopie</b>
<b>nm</b>	<b>nanometr</b>
<b>μm</b>	<b>mikrometr</b>
<b>T<sub>g</sub></b>	<b>teplota skelného přechodu</b>
<b>σ</b>	<b>napětí</b>
<b>F</b>	<b>síla</b>
<b>l<sub>0</sub></b>	<b>původní délka</b>
<b>l</b>	<b>délka po deformaci</b>

---

<b><math>\varepsilon</math></b>	<b>poměrné prodloužení</b>
<b><math>\Delta l</math></b>	<b>změna délky</b>
<b><math>l_t</math></b>	<b>délka tělíska při přetržení</b>
<b>E</b>	<b>Youngův modul</b>
<b>ITT</b>	<b>index toku taveniny</b>
<b><math>\rho</math></b>	<b>hustota</b>
<b>PPMa</b>	<b>maleinizovaný polypropylen</b>
<b>LM</b>	<b>světelná mikroskopie</b>
<b>Ot</b>	<b>otáčky/minutu</b>
<b>min</b>	<b>minuta</b>
<b>D 67G</b>	<b>Dellite 67G</b>
<b>D 72T</b>	<b>Dellite 72T</b>

**SEZNAM OBRÁZKŮ**

Obr. 1. Izotaktický PP (1) .....	11
Obr. 2. Syndiotaktický PP (1) .....	11
Obr. 3. Ataktický PP (1) .....	11
Obr. 4. Schéma tetraedru (nahore) a oktaedru (dole) (7) .....	20
Obr. 5. Míra ditrigonalizace tetraedrické sítě (7) .....	21
Obr. 6. Tři typy možného spojení tetraedrické a oktaedrické sítě ve strukturách fylosilikátů(7) .....	22
Obr. 7. Vrstevnatá struktura smektitů (24) .....	25
Obr. 8. Struktura Montmorillonitu (6) .....	28
Obr. 9. Mikrostruktura montmorillonitu (20, 21) .....	29
Obr. 10. Ukázka TEM morfologie montmorillonitu (3) .....	29
Obr. 11. Tři typy kompozitních materiálů(16) .....	31
Obr. 12. Organofilizace jílu ion - výměnnou metodou (5) .....	34
Obr. 13. Organofilizace jílu ion- dipólovou metodou .....	35
Obr. 14. Způsob uspořádání interkalantu v mezivrstvi jílu (16) .....	36
Obr. 15. Schéma mechanismu polymerace In situ (20) .....	37
Obr. 16. Schéma mechanismu termické interkalace(20) .....	38
Obr. 17. Mechanismus dispergace jílových částic v polymeru (30) .....	40
Obr. 18. Ultramikrotom (35) .....	44
Obr. 19. Porovnání konstrukce světelného mikroskopu, transmisního a skanovacího elektronového mikroskopu (33) .....	45
Obr. 20. Difrakce na mřížce (3) .....	47
Obr. 21. Princip zkoušky rentgenovými paprsky(3) .....	48
Obr. 22. Křivka z DSC záznamu (38) .....	50
Obr. 23. Těleso před deformací (3) .....	51
Obr. 24. Zkušební tělísko pro tahovou zkoušku (39) .....	52
Obr. 25. Průřez laboratorního hnětiče .....	57
Obr. 26. RTG záznam čistého MMT (Cloisite® Na+) .....	60
Obr. 27. RTG záznam čistého PP .....	60
Obr. 28. RTG záznamy vzorků PP+PPMa+ 2%Dellite, 40ot .....	61
Obr. 29. RTG záznamy PP+PPMa+2% Dellite 67G mícháno při 60ot .....	61

Obr. 30. RTG záznamy PP+PPMa+ 2%Dellite 67G, 80ot.....	62
Obr. 31. LM snímek (2% 67G 80ot 30min) .....	63
Obr. 32. LM snímek (2%67G 40ot 10min) .....	63
Obr. 33. LM snímek (2% 67G 60ot 20min) .....	64
Obr. 34. LM snímek (10% 67G 60ot 20min) .....	64
Obr. 35. TEM snímek (2% 67G 80ot 30min).....	64
Obr. 36. TEM snímek (2%67G 40ot 10min).....	65
Obr. 37. TEM snímek (2% 67G 60ot 20min).....	65
Obr. 38. TEM snímek (10% 67G 60ot 20min).....	65
Obr. 39. Trhací přístroj INSTRON.....	66
Obr. 40. Graf hodnot tahových modulů (PP+PPMa+2%Dellite).....	67
Obr. 41. Graf hodnot napětí na mezi kluzu (PP+PPMa+2%Dellite).....	68
Obr. 42. Graf hodnot pevnosti v tahu (PP+PPMa+2%Dellite).....	69
Obr. 43. Graf hodnot tahových modulů (PP+PPMa+4%Dellite).....	70
Obr. 44. Graf hodnot napětí na mezi kluzu (PP+PPMa+4%Dellite).....	71
Obr. 45. Graf hodnot pevností v tahu (PP+PPMa+4%Dellite).....	72
Obr. 46. Graf hodnot tahových modulů (PP+PPMa+6%Dellite).....	73
Obr. 47. Graf hodnot napětí na mezi kluzu (PP+PPMa+6%Dellite).....	74
Obr. 48. Graf hodnot pevností v tahu (PP+PPMa+6%Dellite).....	75
Obr. 49. Graf hodnot tahových modulů (PP+PPMa+10%Dellite).....	76
Obr. 50. Graf hodnot napětí na mezi kluzu (PP+PPMa+10%Dellite).....	77
Obr. 51. Graf hodnot pevností v tahu (PP+PPMa+10%Dellite).....	78
Obr. 52. Graf napětí na mezi kluzu vyjádřené jako funkce času a koncentrace plniva pro směs D 72T 2%, 40ot .....	79
Obr. 53. Graf napětí na mezi kluzu vyjádřená jako funkce času a otáček pro D 72T 2%...	80
Obr. 54. Graf napětí na mezi kluzu jako funkce otáček a koncentrace pro D 72T, 10min .	80
Obr. 55. DSC diagram pro směs PP+PPMa+2% Dellite G67 .....	81
Obr. 56 DSC diagram pro směsi PP+PPMa+ 2, 4, 6 a 10% Dellite 67G .....	82
Obr. 57. Graf Teplot tání $T_m$ pro PP+PPMa+2% Dellite 67G.....	83
Obr. 58. Graf teplot tání $T_m$ pro PP+PPMa+ 2, 4, 6, 10% Dellite 67G .....	84
Obr. 59. Graf změn entalpie tání $\Delta H$ (PP+PPMa+2% Dellite 67G).....	85
Obr. 60. Graf změn entalpie tání $\Delta H$ (PP+PPMa+ 2, 4, 6, 10% Dellite 67G, 60ot).....	86





**SEZNAM TABULEK**

Tabulka I. Vlastnosti izotaktického, syndiotaktického a ataktického PP (1) .....	14
Tabulka II. Třídění PE podle hustoty .....	17
Tabulka III. Vlastnosti Mosten GB 003 .....	54
Tabulka IV. Vlastností DELLITE® 72T, 67G .....	55
Tabulka V. Složení směsí .....	57
Tabulka VI. Podmínky lisování .....	58
Tabulka VII. Hodnoty $T_m$ a $\Delta H$ získané z DSC pro rozdílné míchací podmínky .....	82
Tabulka VIII. Hodnoty $T_m$ a $\Delta H$ získané z DSC pro různé koncentrace Dellite .....	83
Tabulka IX. Tahová zkouška 72T 2 % .....	98
Tabulka X. Tahová zkouška 67G 2 % .....	98
Tabulka XI. Tahová zkouška 72T 4 % .....	99
Tabulka XII. Tahová zkouška 67G 4 % .....	100
Tabulka XIII. Tahová zkouška 72T 6 % .....	101
Tabulka XIV. Tahová zkouška 67G 6 % .....	102
Tabulka XV. Tahová zkouška 72T 10 % .....	103
Tabulka XVI. Tahová zkouška 67G 10 % .....	104

**PŘÍLOHY**

Tabulka IX. Tahová zkouška 72T 2 %

<b>Směs</b>	<b>Tahový modul(MPa)</b>	<b>Protážení při mezi kluzu(%)</b>	<b>Napětí na mezi kluzu(MPa)</b>	<b>Protážení při přetržení(%)</b>	<b>Napětí při přetržení(MPa)</b>
<b>PP-Čistý</b>	733,17	11,44	30,77	102,52	12,72
<b>T 2% 40ot10min</b>	1016,77	8,24	34,15	15,48	26,20
<b>T 2% 40ot20min</b>	987,49	8,24	34,53	12,25	32,09
<b>T 2% 40ot30min</b>	987,11	8,24	34,49	12,69	30,66
<b>T 2% 40ot40min</b>	1047,40	8,24	36,38	21,51	28,36
<b>T 2% 60ot10min</b>	1020,03	8,24	34,98	17,78	27,16
<b>T 2% 60ot20min</b>	1090,51	8,24	36,67	10,88	33,65
<b>T 2% 60ot30min</b>	1042,32	8,24	37,07	11,75	34,27
<b>T 2% 60ot40min</b>	1089,47	8,24	36,04	11,00	33,00
<b>T 2% 80ot10min</b>	986,45	8,24	34,48	11,27	32,41
<b>T 2% 80ot20min</b>	971,86	8,24	34,06	13,47	28,09
<b>T 2% 80ot30min</b>	959,95	8,24	34,01	14,80	28,58
<b>T 2% 80ot40min</b>	1076,46	8,24	36,80	10,11	34,46

Tabulka X. Tahová zkouška 67G 2 %

<b>Směs</b>	<b>Tahový modul(MPa)</b>	<b>Protažení při mezi kluzu(%)</b>	<b>Napětí na mezi kluzu(MPa)</b>	<b>Protažení při přetržení(%)</b>	<b>Napětí při přetržení(MPa)</b>
<b>PP-Čistý</b>	733,17	11,44	30,77	102,52	12,72
<b>G 2% 40ot10min</b>	861,59	8,88	29,59	13,02	25,24
<b>G 2% 40ot20min</b>	825,18	9,13	29,53	11,24	27,77
<b>G 2% 40ot30min</b>	885,86	8,45	30,57	13,48	24,82
<b>G 2% 40ot40min</b>	891,41	9,69	32,25	12,01	30,66
<b>G 2% 60ot10min</b>	963,84	8,50	32,93	20,90	27,88
<b>G 2% 60ot20min</b>	911,01	8,63	31,29	9,54	30,54
<b>G 2% 60ot30min</b>	937,47	8,51	32,37	9,81	28,18
<b>G 2% 60ot40min</b>	913,52	9,12	32,51	11,39	25,93
<b>G 2% 80ot10min</b>	882,37	9,18	31,53	12,08	29,43
<b>G 2% 80ot20min</b>	915,35	8,63	31,74	9,38	27,15
<b>G 2% 80ot30min</b>	931,54	8,29	31,50	9,14	26,64
<b>G 2% 80ot40min</b>	1045,73	8,13	35,27	11,15	28,68

Tabulka XI. Tahová zkouška 72T 4 %

<b>Směs</b>	<b>Tahový modul(MPa)</b>	<b>Protažení při mezi kluzu(%)</b>	<b>Napětí na mezi kluzu(MPa)</b>	<b>Protažení při přetržení(%)</b>	<b>Napětí při přetržení(MPa)</b>
<b>PP-Čistý</b>	733,17	11,44	30,77	102,52	12,72
<b>T 4% 40ot10min</b>	1033,06	7,90	33,51	8,99	31,94
<b>T 4% 40ot20min</b>	1026,77	8,50	34,70	10,59	31,88
<b>T 4% 40ot30min</b>	1005,92	7,89	33,17	8,38	32,38
<b>T 4% 40ot40min</b>	1031,44	8,14	34,71	8,27	33,51
<b>T 4% 60ot10min</b>	879,41	10,04	33,39	14,51	29,89
<b>T 4% 60ot20min</b>	889,84	10,33	34,56	14,27	29,41
<b>T 4% 60ot30min</b>	1015,08	8,66	34,72	10,16	33,31
<b>T 4% 60ot40min</b>	1015,87	8,32	34,94	9,44	31,82
<b>T 4% 80ot10min</b>	1030,28	8,39	34,16	9,47	32,38
<b>T 4% 80ot20min</b>	1020,42	8,43	34,72	9,66	33,45
<b>T 4% 80ot30min</b>	1021,30	8,83	35,33	11,29	32,53
<b>T 4% 80ot40min</b>	1034,50	9,15	36,50	11,95	32,82

Tabulka XII. Tahová zkouška 67G 4 %

<b>Směs</b>	<b>Tahový modul(MPa)</b>	<b>Protažení při mezi kluzu(mm)</b>	<b>Napětí na mezi kluzu(MPa)</b>	<b>Protažení při přetržení(mm)</b>	<b>Napětí při přetržení(MPa)</b>
<b>PP-Čistý</b>	733,17	11,44	30,77	102,52	12,72
<b>G 4% 40ot10min</b>	815,91	9,00	28,27	12,97	21,60
<b>G 4% 40ot20min</b>	840,26	8,99	29,04	10,51	27,56
<b>G 4% 40ot30min</b>	862,35	8,87	29,78	11,99	27,05
<b>G 4% 40ot40min</b>	863,07	9,17	31,00	11,01	28,20
<b>G 4% 60ot10min</b>	890,12	8,28	29,57	9,64	27,16
<b>G 4% 60ot20min</b>	872,04	7,82	28,15	8,47	27,42
<b>G 4% 60ot30min</b>	880,64	8,92	30,86	10,62	29,12
<b>G 4% 60ot40min</b>	825,79	8,96	28,78	11,11	26,28
<b>G 4% 80ot10min</b>	879,32	8,13	29,10	9,52	25,01
<b>G 4% 80ot20min</b>	929,78	9,87	35,64	16,38	28,58
<b>G 4% 80ot30min</b>	819,21	9,23	29,19	12,06	26,51
<b>G 4% 80ot40min</b>	843,71	8,64	29,20	15,44	24,87

Tabulka XIII. Tahová zkouška 72T 6 %

Směs	Tahový modul(MPa)	Protažení při mezi kluzu(%)	Napětí na mezi kluzu(MPa)	Protažení při přetržení(%)	Napětí při přetržení(MPa)
PP-Čistý	733,17	11,44	30,77	102,52	12,72
T 6% 40ot10min	1088,57	7,55	34,18	8,32	32,88
T 6% 40ot20min	1048,33	7,77	34,22	9,15	32,97
T 6% 40ot30min	1053,98	8,10	34,34	9,88	33,05
T 6% 40ot40min	1052,26	8,73	34,78	11,36	30,93
T 6% 60ot10min	905,24	9,54	33,24	12,89	29,68
T 6% 60ot20min	1066,66	8,17	34,49	10,04	32,44
T 6% 60ot30min	1044,61	8,44	34,81	11,08	32,46
T 6% 60ot40min	1064,33	8,25	35,01	10,39	32,14
T 6% 80ot10min	1138,45	7,56	35,69	9,06	33,08
T 6% 80ot20min	1054,95	8,47	34,83	11,88	28,38
T 6% 80ot30min	910,13	9,89	33,11	11,70	30,68
T 6% 80ot40min	906,95	9,70	33,77	17,16	28,01

Tabulka XIV. Tahová zkouška 67G 6 %

<b>Směs</b>	<b>Tahový modul(MPa)</b>	<b>Protažení při mezi kluzu(%)</b>	<b>Napětí na mezi kluzu(MPa)</b>	<b>Protažení při přetržení(%)</b>	<b>Napětí při přetržení(MPa)</b>
<b>PP-Čistý</b>	733,17	11,44	30,77	102,52	12,72
<b>G 6% 40ot10min</b>	919,11	8,26	30,32	10,93	25,85
<b>G 6% 40ot20min</b>	865,72	8,97	29,59	11,54	26,86
<b>G 6% 40ot30min</b>	894,69	9,00	30,49	11,32	24,50
<b>G 6% 40ot40min</b>	848,26	8,51	28,75	11,10	23,12
<b>G 6% 60ot10min</b>	824,76	8,63	27,72	16,21	24,34
<b>G 6% 60ot20min</b>	850,31	9,06	29,47	11,72	26,82
<b>G 6% 60ot30min</b>	885,72	9,42	30,85	11,17	25,76
<b>G 6% 60ot40min</b>	867,80	9,17	30,72	13,21	25,00
<b>G 6% 80ot10min</b>	899,90	8,43	30,19	10,45	24,22
<b>G 6% 80ot20min</b>	905,09	9,51	32,29	12,19	29,01
<b>G 6% 80ot30min</b>	910,39	9,26	32,36	11,30	30,34
<b>G 6% 80ot40min</b>	882,73	9,82	32,24	18,79	27,47

Tabulka XV. Tahová zkouška 72T 10 %

<b>Směs</b>	<b>Tahový</b>	<b>Protažení</b>	<b>Napětí na</b>	<b>Protažení při</b>	<b>Napětí při</b>
-------------	---------------	------------------	------------------	----------------------	-------------------

	<b>modul(MPa)</b>	<b>při mezi kluzu(%)</b>	<b>mezi kluzu(MPa)</b>	<b>přetržení(%)</b>	<b>přetržení(MPa)</b>
<b>PP-Čistý</b>	733,17	11,44	30,77	102,52	12,72
<b>T 10% 40ot10min</b>	1152,63	6,79	33,68	8,44	32,09
<b>T 10% 40ot20min</b>	1096,56	7,92	33,15	8,45	31,96
<b>T 10% 40ot30min</b>	1152,80	7,26	34,39	8,40	28,90
<b>T 10% 40ot40min</b>	1173,57	7,01	34,00	7,32	33,05
<b>T 10% 60ot10min</b>	1011,10	7,88	31,71	9,10	28,73
<b>T 10% 60ot20min</b>	1131,41	7,59	34,44	9,50	30,20
<b>T 10% 60ot30min</b>	1012,39	8,38	32,92	10,16	30,52
<b>T 10% 60ot40min</b>	1081,49	8,30	34,69	9,15	34,00
<b>T 10% 80ot10min</b>	1208,97	6,48	32,75	6,97	31,53
<b>T 10% 80ot20min</b>	1170,46	7,08	34,62	8,49	32,81
<b>T 10% 80ot30min</b>	1124,70	7,89	34,37	9,81	32,14
<b>T 10% 80ot40min</b>	1223,88	7,38	34,17	7,82	22,40

Tabulka XVI. Tahová zkouška 67G 10 %

<b>Směs</b>	<b>Tahový</b>	<b>Protažení</b>	<b>Napětí na</b>	<b>Protažení při</b>	<b>Napětí při</b>
-------------	---------------	------------------	------------------	----------------------	-------------------



	<b>modul(MPa)</b>	<b>při mezi kluzu(%)</b>	<b>mezi kluzu(MPa)</b>	<b>přetržení(%)</b>	<b>přetržení(MPa)</b>
<b>PP-Čistý</b>	733,17	11,44	30,77	102,52	12,72
<b>G 10% 40ot10min</b>	1111,42	7,17	33,08	8,76	30,64
<b>G 10% 40ot20min</b>	1074,55	7,46	32,95	8,25	31,69
<b>G 10% 40ot30min</b>	1043,95	8,34	33,85	10,73	32,84
<b>G 10% 40ot40min</b>	1016,80	8,38	33,05	9,42	31,35
<b>G 10% 60ot10min</b>	1157,05	6,81	32,97	6,85	25,65
<b>G 10% 60ot20min</b>	1069,45	8,16	34,80	10,69	32,30
<b>G 10% 60ot30min</b>	1055,65	8,17	34,77	9,69	33,09
<b>G 10% 60ot40min</b>	1012,95	8,34	33,59	10,71	31,04
<b>G 10% 80ot10min</b>	1116,73	7,24	33,77	8,28	30,76
<b>G 10% 80ot20min</b>	1060,82	7,95	34,03	8,37	31,84
<b>G 10% 80ot30min</b>	1121,17	6,94	33,75	7,17	32,40
<b>G 10% 80ot40min</b>	1008,36	7,85	32,68	8,73	31,51